

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Dezember 2004 (16.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/108795 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/332,
C07C 69/54, A61L 15/60

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/006033

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juni 2004 (04.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
PCT/EP/03/05953 6. Juni 2003 (06.06.2003) EP
103 58 369.6 11. Dezember 2003 (11.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Kardinal von Bettinger Strasse 6, 66849 Landstuhl (DE). DANIEL, Thomas [DE/DE]; Joseph-Hayden-Strasse 7, 67165 Waldsee (DE). WEISMANTEL,

Matthias [DE/DE]; Deutelbacher Strasse 2, 63637 Jossgrund-Oberndorf (DE). ELLIOTT, Mark [GB/DE]; Nietzschestrasse 76, 67063 Ludwigshafen (DE). FUNK, Rüdiger [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 15, 65527 Niedernhausen (DE). SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, 67157 Wachenheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

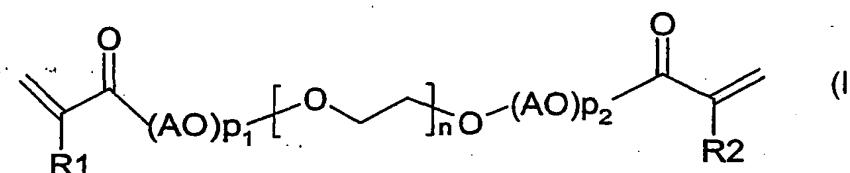
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: (METH)ACRYLIC ESTER FOR ALKYLENYLENE GLYCOL AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: (METH)ACRYLESTER VON ALKYLENLENGLYCOLEN UND DEREN VERWENDUNG



-C8-alkyl independent of each; p1 is 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, or 35; p2 is 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, or 35; n is 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 447, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100; R1 and R2 are H or CH3 independent of each other, whereas R3 and R4 are not simultaneously H at least for one AO in (AO)p1 and at least for one AO in (AO)p2. A simplified method for producing said esters and the use of the thus obtained reaction mixtures are also disclosed.

WO 2004/108795 A1

(57) Abstract: The invention relates to novel (Meth)acrylic ester for polyalkoxylated glycols of formula (I) wherein AO is for each AO -0-CHR3-CHR4- or -CHR3-CHR4-0- independent of each other, R3 and R4 are H other, linear or branched C1

8-C8-alkyl independent of each; p1 is 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, or 35; p2 is 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, or 35; n is 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 447, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, R1, R2 unabhängig voneinander H oder CH3, wobei zumindest für ein AO in (AO)p1, wie auch für mindestens ein AO in (AO)p2 nicht R3 und R4 beide gleichzeitig H bedeuten, ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung dieser Ester und Verwendung der so erhältlichen Reaktionsgemische.



ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(Meth)acrylester von Alkylenylenglyolen und deren Verwendung

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue (Meth)acrylester von polyalkoxyliertem Glyco-
len, ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung dieser Ester und Verwendung der so
erhältlichen Reaktionsgemische.

Quellbare Hydrogel-bildende Polymerisate, sogenannte Superabsorber (Super-
10 Absorbing Polymers, SAP), sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierbei handelt
es sich um Netzwerke flexibler hydrophiler Polymerisate, die sowohl ionischer als auch
nichtionischer Natur sein können. Diese sind in der Lage, wässrige Flüssigkeiten unter
Bildung eines Hydrogels zu absorbieren und zu binden und werden daher bevorzugt
15 für die Herstellung von Tampons, Windeln, Damenbinden, Inkontinenzartikeln, Trai-
ningsunterwäsche für Kinder, Schuheinlagen und anderen Hygieneartikeln bei der Ab-
sorption von Körperflüssigkeiten verwendet. Superabsorber werden außerdem in ande-
ren Gebieten der Technik eingesetzt, bei denen Flüssigkeiten, insbesondere Wasser
oder wässrige Lösungen absorbiert werden. Diese Gebiete sind z.B. Lagerung, Verpa-
ckung, Transport (Verpackungsmaterial wassersensitiver Artikel, wie z.B. Blumen-
20 transport, Schock Protection); Lebensmittel sektor (Transport von Fisch, Frischfleisch;
Absorption von Wasser, Blut in Frischfisch-/Fleisch-Verpackungen); Medizin (Wund-
pflaster, wasserabsorbierendes Material für Brandverbände oder für andere nässende
Wunden), Kosmetik (Trägermaterial für Pharmachemikalien und Medikamente, Rheu-
mapflaster, Ultraschallgel, Kühlgel, Kosmetikverdicker, Sonnenschutz); Verdicker für
25 Öl/Wasser bzw. Wasser/Öl-Emulsionen; Textil (Handschuhe, Sportbekleidung, Feuch-
tigkeitsregulation in Textilien, Schuheinlagen); chem.-techn. Anwendungen (Katalysa-
tor für org. Reaktionen, Immobilisierung großer funktioneller Moleküle (Enzyme), Adhe-
siv für Agglomerationen, Wärmespeicher, Filtrationshilfsmittel, hydrophile Komponente
in Polymerlaminaten, Dispergiermittel, Verflüssiger); Bau- und Konstruktionswesen,
30 Installation (Pulverspritzguss, lehm basierende Putze, Vibrationshemmendes Medium,
Hilfsmittel bei Tunnelgrabungen in wasserreichem Untergrund, Kabelummantelung);
Wasserbehandlung, Abfallbehandlung (insbesondere die Verfestigung wässriger Abfäl-
le), Wasserabtrennung (Enteisungsmittel, wiederverwendbare Sandsäcke); Reinigung;
Agrarindustrie (Bewässerung, Rückhaltung von Schmelzwasser und Tau niederschläge,
35 Kompostierungszusatz, Schutz der Wälder vor Pilz-/Insektenbefall, verzögerte Freiset-
zung von Wirkstoffen an Pflanzen); im Feuerschutz (Funkenflug) (Abdecken von Häu-
sern bzw. Bedecken von Hauswänden mit SAP Gel, da das Wasser eine sehr hohe
Wärmekapazität hat, kann ein Entflammen verhindert werden; Versprühen von SAP
Gel bei Bränden wie z.B. Waldbränden); Coextrusionsmittel in thermoplastischen Po-
40 lymeren (Hydrophilierung von Mehrschichtfolien); Herstellung von Folien und thermo-
plastischen Formkörpern, die Wasser absorbieren können (z.B. Regen- und Tauwas-
ser speichernde Folien für die Landwirtschaft); SAP haltige Folien zum Frischhalten

von Obst und Gemüse, die in feuchte Folien verpackt werden können; der SAP speichert vom Obst und Gemüse abgegebenes Wasser ohne Bildung von Kondensations tropfen und gibt das Wasser teilweise an das Obst und Gemüse wieder ab, so dass weder Faulen noch Verwelken eintritt; SAP-Polystyrol Coextrudate z.B. für Lebensmittelverpackungen wie Fleisch, Fisch, Geflügel, Obst und Gemüse); Trägersubstanz in Wirkstoffformulierungen (Pharma, Pflanzenschutz). In den Hygieneartikeln befinden sich die Superabsorber in aller Regel im sog. absorbent core, der als weitere Materialien unter anderem Fasern (Cellulosefasern) umfasst, die als eine Art Flüssigkeitsreservoir die spontan beaufschlagten Flüssigkeitsmengen zwischenspeichern und eine gute Kanalisation der Körperflüssigkeiten im absorbent core hin zum Superabsorber gewährleisten sollen.

Der aktuelle Trend im Windelaufbau besteht darin, dünnerne Konstruktionen mit reduziertem Cellulosefaseranteil und erhöhtem Hydrogelanteil herzustellen. Mit dem Trend zu immer dünner werdenden Windelkonstruktionen hat sich das Anforderungsprofil an die wasserquellbaren hydrophilen Polymeren über die Jahre deutlich verändert. Während zu Beginn der Entwicklung hochsaugfähiger Hydrogele zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen in Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, dass auch die Fähigkeit des Superabsorbers zur Flüssigkeitsweiterleitung und -verteilung von entscheidender Bedeutung ist. Es hat sich gezeigt, dass herkömmliche Superabsorber an der Oberfläche bei Benetzung mit Flüssigkeit stark anquellen, so dass der Flüssigkeitstransport ins Partikelinnere stark erschwert oder ganz unterbunden wird. Diese Eigenart des Superabsorbers wird auch als "Gelblocking" bezeichnet. Aufgrund der höheren Beladung des Hygieneartikels (Polymer pro Flächeneinheit) darf das Polymer im gequollenen Zustand keine Sperrsicht für nachfolgende Flüssigkeit bilden. Weist das Produkt gute Transporteigenschaften auf, so kann eine optimale Ausnutzung des gesamten Hygieneartikels gewährleistet werden. Das Phänomen des Gelblockings wird somit unterbunden, das im Extremfall zum Austritt der Flüssigkeit, der sog. Leakage des Hygieneartikels führt. Die Flüssigkeitsweiterleitung und -verteilung ist also bei der anfänglichen Absorption von Körperflüssigkeiten von entscheidender Bedeutung.

Gute Transporteigenschaften besitzen beispielsweise Hydrogele, die im gequollenen Zustand eine hohe Gelfestigkeit aufweisen. Gele mit nur geringer Gelfestigkeit sind unter einem angewandtem Druck (Körperdruck) deformierbar, verstopfen Poren in dem Superabsorber / Cellulosefaser-Saugkörper und verhindern dadurch eine weitere Flüssigkeitsaufnahme. Eine erhöhte Gelfestigkeit wird in aller Regel durch eine höhere Vernetzung erreicht, wodurch allerdings die Retention des Produktes verringert wird. Eine elegante Methode zur Erhöhung der Gelfestigkeit stellt die Oberflächennachvernetzung dar. Bei diesem Verfahren werden getrocknete Superabsorber mit durchschnittlicher Vernetzungsdichte einer zusätzlichen Vernetzung unterworfen. Durch die Oberflächennachvernetzung steigt die Vernetzungsdichte in der Schale der Superabsorberpartikel, wodurch die Absorption unter Druckbelastung auf ein höheres Niveau

gehoben wird. Während die Absorptionskapazität in der Superabsorberschale sinkt, weist der Kern der Superabsorberpartikel durch das Vorhandensein beweglicher Polymerketten eine im Vergleich zur Schale verbesserte Absorptionskapazität auf, so dass durch den Schalenaufbau eine verbesserte Flüssigkeitsweiterleitung gewährleistet wird, ohne dass der Effekt des Gelblockings auftritt. Es ist durchaus wünschenswert, dass die Gesamtkapazität des Superabsorbers nicht spontan, sondern zeitversetzt ausgeschöpft wird. Da der Hygieneartikel in der Regel mehrmals mit Urin beaufschlagt wird, muss das Absorptionsvermögen des Superabsorbers sinnvollerweise nicht nach der ersten Disposition erschöpft sein.

10 Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Ppropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Ppropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarerdeivate. Solche Hydrogele werden als wässrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

20 Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z.B. Rewet in der Windel und AUL, werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in wässriger Gelpause oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenen und abgesiebten Polymerpartikel.

25 Aus WO 93/21237 sind (Meth)acrylate von alkoxylierten mehrwertigen C₂ – C₁₀-Kohlenwasserstoffen als Vernetzer bekannt. Verwendet wurden Trimethylpropanvernetzer, die SR 351, SR 454, SR 502, SR 9035 und SR 415 entsprechen. Diese Vernetzer weisen 0, 3, 9, 15 oder 20 EO Einheiten pro TMP auf. Vorteilhaft sind laut WO 30 93/21237 3-mal 2 bis 7 EO Einheiten pro TMP, insbesondere 3-mal 4 bis 6 EO Einheiten pro TMP.

35 Nachteilig an diesen Verbindungen ist, dass zur zumindest teilweisen Abtrennung von Einsatzstoffen und Nebenprodukten – die in der genannten Schrift eingesetzten Vernetzer weisen einen Gehalt an Acrylsäure von weniger als 0,1 Gew.-% auf – aufwendige Reinigungsoperationen erforderlich sind.

40 In EP 264841 werden EO-PO-EO-Blockpolymere mit Methacrylsäure verestert. In DE 2215512 und DE 2215509 werden Diacrylate von Polyethylenglycol als Vernetzer für Copolymerisate für Dicarbonsäureanhydride beschrieben.

In EP 559476 und US 4351922 werden Diacrylate von Polyethylenglycol und Polyethylenglycol-Polypropylenglycol-Blöcken als Vernetzer für Hydrogele beschrieben.

Bei den bekannten Vernetzern tritt eine Zunahme des Anteils an Extrahierbaren durch 5 Polymerabbau während der Benutzung eines Hygieneartikels, der gequollen Superabsorber enthält, auf.

Die Herstellung solcher höheren (Meth)acrylsäureester durch säurekatalysierte Veresterung von (Meth)acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart eines 10 Inhibitors/Inhibitorsystems sowie gegebenenfalls eines Lösungsmittels, wie z.B. Benzol, Toluol, Cyclohexan, ist allgemein bekannt.

Da bekanntlich der Bildung des Esters aus (Meth)acrylsäure und Alkohol eine Gleichgewichtsreaktion zugrunde liegt, wird, um wirtschaftliche Umsätze zu erzielen, in der 15 Regel ein Einsatzstoff im Überschuss eingesetzt und/oder das gebildete Verestergewässer und/oder der Zielester aus dem Gleichgewicht entfernt.

Daher wird bei der Herstellung der höheren (Meth)acrylsäureester in der Regel das Reaktionswasser entfernt und meist ein Überschuss an (Meth)acrylsäure eingesetzt.

20 US 4 187 383 beschreibt ein Veresterungsverfahren von (Meth)acrylsäure mit organischen Polyolen bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 80 °C mit einem Äquivalent-Überschuss von 2 bis 3 : 1.

25 Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass durch die niedrige Reaktionstemperatur die Reaktionszeiten bis zu 35 Stunden betragen und der Überschuss Säure im Reaktionsgemisch durch eine Neutralisation mit anschließender Phasentrennung entfernt wird.

WO 2001/14438 (Derwent-Abstract Nr. 2001-191644/19) und WO 2001/10920 (Chemical Abstracts 134:163502) beschreiben Verfahren zur Veresterung von 30 (Meth)acrylsäure mit Polyalkylenglykolmonoalkylethern im Verhältnis 3:1 – 50:1 in Gegenwart von Säuren und Polymerisationsinhibitoren und, nach Desaktivierung des sauren Katalysators, Copolymerisation des Rückstandes aus (Meth)acrylsäureester und (Meth)acrylsäure bei pH 1,5 – 3,5, sowie dessen Verwendung als Zementadditiv.

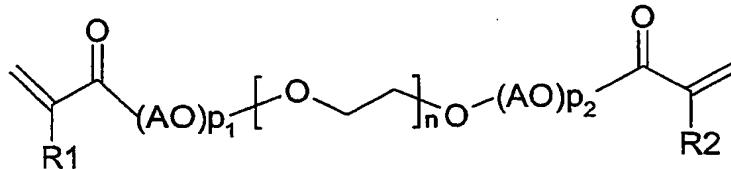
35 Nachteilig an diesen Verfahren ist, dass es auf Polyalkylenglykolmonoalkylether beschränkt ist, dass der Katalysator desaktiviert werden muß und dass derartige Copolymerisate nicht als Vernetzer für Hydrogele eingesetzt werden können, da sie lediglich eine Funktionalität aufweisen.

40 Es bestand die Aufgabe, weitere Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die als Radikalvernetzer für Polymere, insbesondere für Superabsorber verwendet werden können

und das Herstellungsverfahren für Substanzen, die als Radikalvernetzer für Superabsorber verwendbar sind, zu vereinfachen. Des weiteren wurde nach Vernetzern gesucht deren Hydrolysestabilität hoch ist und/oder die gleichzeitig ein sehr gut zerteilbares Gel im Herstellungsverfahren für Superabsorber ergeben.

5

Die Aufgabe wird gelöst durch das zur Verfügung stellen von einem Ester F der Formel I



10

mit AO bedeutet für jedes AO unabhängig voneinander $-O-CHR_3-CHR_4-$ oder $-CHR_3-CHR_4-O-$, mit R3 und R4 unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes C1-C8-Alkyl,

15

p1 ist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35,

p2 ist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35,

20

n ist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 447, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100,

25

R1, R2 unabhängig voneinander H oder CH₃,

30

wobei zumindest für ein AO in (AO)p1, wie auch für mindestens ein AO in (AO)p2 nicht R3 und R4 beide gleichzeitig H bedeuten.

Die AO Einheiten, sind so eingebaut, dass Polyether und keine Peroxide entstehen.

35

Bevorzugt sind Ester F mit obiger Bedeutung, wobei für alle AOs R3 und R4 unabhängig voneinander die selbe Bedeutung annehmen, d.h. z.B. durch Alkoxylieren von Ethylenglycol oder Polyethylenglycol mit nur einem Alkylenoxyd, z.B. Propylenoxid, zugänglich sind.

Bevorzugt sind Ester F mit obigen Bedeutungen, wobei R3 oder R4 H bedeutet.

Bevorzugt sind Ester F mit obigen Bedeutungen, wobei R3 oder R4 unabhängig voneinander CH₃, CH₂CH₃, (CH₂)₂-CH₃ oder (CH₂)₇-CH₃, bevorzugt CH₃ bedeutet.

5

Außerdem bevorzugt sind Ester F mit obiger Bedeutung, wobei p1 1, 2, 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3, insbesondere 1, bedeutet oder eine Zahl zwischen 14 und 27 bedeutet.

10 Außerdem bevorzugt sind Ester F mit obiger Bedeutung, wobei p2 1, 2, 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3, insbesondere 1, bedeutet oder eine Zahl zwischen 14 und 27 bedeutet.

15 Bevorzugt sind Ester F mit obigen Bedeutungen, wobei n eine Zahl zwischen 2 und 50, bevorzugt zwischen 5 und 30, insbesondere zwischen 10 und 26 bedeutet.

20 Bevorzugt sind Ester F mit obigen Bedeutungen, wobei die Diolkomponente (AO)p1-[O-CH₂-CH₂-]_n-O-(AO)p2 ein mittleres Molekulargewicht zwischen 300 und 500, insbesondere um 400 aufweist.

20

Bevorzugt sind Ester F mit obigen Bedeutungen, wobei die Diolkomponente (AO)p1-[O-CH₂-CH₂-]_n-O-(AO)p2 ein mittleres Molekulargewicht 2000 und 4000, besonders bevorzugt zwischen 2500 und 3500, aufweist.

25

Bevorzugt sind Diolkomponenten bei Ester F mit obigen Bedeutungen, die bezüglich (AO)p1 und (AO)p2 untereinander symmetrisch aufgebaut sind. Unter symmetrisch wird verstanden, dass p1 und p2 in etwa gleich sind, d.h. der Absolutbetrag der Differenz zwischen p1 und p2 3 oder weniger, bevorzugt 2 oder weniger, besonders bevorzugt 1 oder weniger, insbesondere gleich 0 ist.

30

Bevorzugt sind weiterhin Diolkomponenten bei Ester F mit obigen Bedeutungen, die bezüglich (AO)p1 und (AO)p2 untereinander strukturähnlich aufgebaut sind. Unter strukturähnlich wird verstanden, dass die jeweiligen (AO)p1- und (AO)p2-Komponenten durch gleichzeitige Synthese an dem (Poly)ethylenglycol hergestellt werden, also entweder beide aus Gemischen verschiedener Alkoxide (statistische (AO)p-Komponenten oder aus sequentieller Synthese (Block (AO)p-Komponenten) zugänglich sind. Insbesondere sind solche Diolkomponenten bevorzugt, bei denen alle AO die gleiche Bedeutung annehmen und dabei bevorzugt aus Propylenoxid entstehen.

35

Bevorzugt sind Ester F mit obigen Bedeutungen, wobei R1 und R2 identisch, bevorzugt H sind.

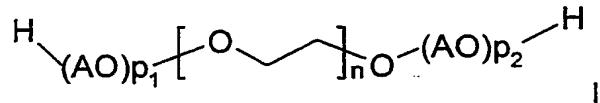
40

Bevorzugt sind Ester F mit obigen Bedeutungen, wobei R1 und R2 identisch, bevorzugt H sind.

Erfindungsgemäß können die Ester F der oben genannten Formel mit den angegebenen Bedeutungen zur Herstellung von wässrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogel-formende Polymere verwendet werden, insbesondere als Innenvernetzer. Weitere bevorzugte Innenvernetzer sind Di(meth)acrylate, insbesondere Diacrylate von

5 Polypropylenglycol mit 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 2 oder 3 Propylenglycol einheiten.

Unter alkoxyliertem Glycol wird im weiteren eine Verbindung der Formel II



10 wobei AO, R3, R4, p1, p2, n die Bedeutung besitzen wie oben angegeben oder p1 gleich n gleich 0, p2 gleich 2, 3, 4 oder 5, R3 gleich H und R4 gleich CH3 ist.

Die weitere Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Esters F von alkoxyliertem Glycol mit (Meth)acrylsäure, umfassend die Schritte

15 a) Umsetzung von alkoxyliertem Glycol mit (Meth)acrylsäure in Anwesenheit mindestens eines Veresterungskatalysators C und mindestens eines Polymerisationsinhibitators D sowie gegebenenfalls eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden Lösungsmittels E unter Bildung eines Esters F,

20 b) gegebenenfalls Entfernen zumindest eines Teils des in a) entstehenden Wassers aus dem Reaktionsgemisch, wobei b) während und/oder nach a) erfolgen kann,

f) gegebenenfalls Neutralisation des Reaktionsgemischs,

h) falls ein Lösungsmittel E eingesetzt wurde gegebenenfalls Entfernen dieses Lösungsmittels durch Destillation und/oder

25 i) Strippen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas.

Bevorzugt beträgt hierbei

30 - der molare Überschuss (Meth)acrylsäure zu alkoxyliertem Glycol 2,1:1 und - verbleibt die in dem nach dem letzten Schritt erhaltenen Reaktionsgemisch enthaltene, gegebenenfalls neutralisierte (Meth)acrylsäure im wesentlichen im Reaktionsgemisch.

Unter (Meth)acrylsäure wird bei der vorliegenden Erfindung Methacrylsäure, Acrylsäure oder Gemische aus Methacrylsäure und Acrylsäure verstanden. Bevorzugt ist Acrylsäure.

Wird der Ester F in Reinform gewünscht kann er durch bekannte Auf trennungsverfahren gereinigt werden.

Der molare Überschuss von (Meth)acrylsäure zu alkoxyliertem Glycol beträgt mindestens 2,1:1, bevorzugt mindestens 2,2:1, besonders bevorzugt mindestens 2,5:1, ganz besonders bevorzugt mindestens 3:1 und insbesondere mindestens 5:1.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird (Meth)acrylsäure in einem Überschuss von beispielsweise größer als 10:1, bevorzugt größer als 20:1, besonders bevorzugt größer als 40:1, ganz besonders bevorzugt größer 100:1, insbesondere größer 150:1 und speziell größer als 200:1 eingesetzt.
- 10 Die so erhältlichen Veresterungsprodukte können im wesentlichen ohne weitere Reinigung, besonders ohne wesentliche Abtrennung des Überschusses an (Meth)acrylsäure und des Gehalts an Veresterungskatalysator C, als Radikalvernetzer in Hydrogelen eingesetzt werden.
- 15 Unter Vernetzung wird in dieser Schrift, wenn nicht anders erwähnt, die Radikalvernetzung (Gelvernetzung, Innenvernetzung, Quervernetzung von linearem oder schwach vernetzten Polymer) verstanden. Diese Vernetzung kann über radikalische oder kationische Polymerisationsmechanismen oder andere, beispielsweise Michael-Addition, Ver- oder Umesterungsmechanismen erfolgen, bevorzugt durch radikalische Polymerisation.
- 20

Wässrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogel-formende Polymere sind bevorzugt solche mit einer Absorption von destilliertem Wasser von mindestens dem Eigengewicht, bevorzugt dem 10-fachen Eigengewicht, insbesondere dem 20-fachen Eigengewicht, diese Absorption wird bevorzugt auch unter einem Druck von 0,7 psi erreicht.

- 25
- 30 Die Umsetzung von Glycol mit einem Alkylenoxid ist dem Fachmann an sich bekannt. Mögliche Durchführungsformen finden sich in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, 1979, Thieme Verlag Stuttgart, Hrsg. Heinz Kropf, Band 6/1a, Teil 1, Seiten 373 bis 385.

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel II wird z.B. zuerst das Glycol mit EO abreagiert um das erwünschte Polyethylenglycol zu erhalten und dann anschließend mit PO umgesetzt.

- 35 Dies kann z.B. geschehen in dem etwa 72 g Glycol oder die entsprechende Menge Polyethylenglycol mit 0,5 g KOH, 45 % in Wasser, in einem Autoklaven vorgelegt wird und zusammen bei 80°C und reduziertem Druck (ca. 20 mbar) entwässert wird. Dann wird bei 145 bis 155°C die entsprechende Menge an Propylenoxid zugegeben und bei 40 dieser Temperatur unter erhöhtem Druck abreagieren gelassen. Die Reaktion ist beendet wenn keine Druckänderung mehr beobachtet wird. Es wird dann noch 30 min bei 150 °C nachgerührt. Anschließend wird die entsprechende Menge an Propylenoxid bei

120 bis 130°C über längere Zeit bei erhöhtem Druck zudosiert und ebenfalls abreagieren gelassen. Nach Spülen mit Inertgas und Abkühlen auf 60°C wird der Katalysator durch Zugabe von Natriumpyrophosphat und anschließende Filtration abgetrennt.

5 Es können aber auch kommerziell erhältliche alkoxylierte Glycole, wie z.B. Di- und Tripropylenglycol oder Triblockpolymere vom PO-EO-PO Typ, wie z.B. die Pluronic® RPE Polymere, vom Typ 1720, 1740, 2035, 2510, 2520, 2525 oder 3110 eingesetzt werden.

10 An die Viskosität der erfindungsgemäß einsetzbaren Polyalkohole werden keine besonderen Ansprüche gestellt, außer dass sie bei einer Temperatur bis zu ca. 80°C problemlos pumpbar sein sollten, bevorzugt sollten sie eine Viskosität unter 1000 mPas aufweisen, bevorzugt unter 800 mPas und ganz besonders bevorzugt unter 500 mPas.

15 Erfindungsgemäß einsetzbare Veresterungskatalysatoren C sind Schwefelsäure, Aryl- oder Alkylsulfonsäuren oder Gemische davon. Beispiele für Arylsulfonsäuren sind Benzolsulfinsäure, para-Toluolsulfinsäure oder Dodecylbenzolsulfinsäure, Beispiele für Alkylsulfonsäuren sind Methansulfinsäure, Ethansulfinsäure oder Trifluormethansulfinsäure. Auch stark saure Ionentauscher oder Zeolithe sind als Veresterungskatalysatoren einsetzbar. Bevorzugt sind Schwefelsäure und Ionentauscher.

20 Erfindungsgemäß einsetzbare Polymerisationsinhibitoren D sind beispielsweise Phenoole wie Alkylphenole, beispielsweise o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethyl-phenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, oder 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 4,4'-Oxydiphenyl, 3,4-Methylenedioxydiphenol (Sesamol), 3,4-Dimethylphenol, Hydrochinon, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2-(1'-Methylcyclohex-1'-yl)-4,6-dimethylphenol, 2- oder 4-(1'-Phenyl-eth-1'-yl)-phenol, 2-tert-Butyl-6-methylphenol, 2,4,6-Tris-tert-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, Nonylphenol [11066-49-2], Octylphenol [140-66-9], 2,6-Dimethylphenol, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol C, Bisphenol S, 3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A, 2,6-Di-tert-Butyl-p-kresol, Koresin® der BASF AG, 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxybenzoësäuremethylester, 4-tert-Butylbrenzcatechin, 2-Hydroxybenzylalkohol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,5-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2-Isopropylphenol, 4-Isopropylphenol, 6-Isopropyl-m-Kresol, n-Octadecyl-beta-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 1,3,5,-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-hydroxybenzyl-isocyanurat, 1,3,5,-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxyethyl-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)-

isocyanurat oder Pentaerythrit-tetrakis-[beta-(3,5,-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethyl-phenol, 6-sek.-Butyl-2,4-dinitrophenol, Irganox® 565, 1141, 1192, 1222 und 1425 der Firma Ciba Spezialitätenchemie, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehexadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctylester, 3-Thia-1,5-pentandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionat], 1,9-Nonandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 1,7-Heptandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 1,1-Methandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 3-(3',5'-di-tert.-Butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, 3-(3',5'-di-Methyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, Bis(3-tert.-Butyl-5-ethyl-2-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis(3,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis[3-(1'-methylcyclohex-1'-yl)-5-methyl-2-hydroxy-phen-1-yl]methan, Bis(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-methyl-phen-1-yl)methan, 1,1-Bis(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phen-1-yl)ethan, Bis(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phen-1-yl)sulfid, Bis(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-methyl-phen-1-yl)sulfid, 1,1-Bis(3,4-Dimethyl-2-hydroxy-phen-1-yl)-2-methylpropan, 1,1-Bis(5-tert.-Butyl-3-methyl-2-hydroxy-phen-1-yl)-butan, 1,3,5-Tris[1'-(3",5"-di-tert.-Butyl-4"-hydroxy-phen-1"-yl)-meth-1'-yl]-2,4,6-trimethylbenzol, 1,1,4-Tris(5'-tert.-Butyl-4'-hydroxy-2'-methyl-phen-1'-yl)butan, Aminophenole, wie z.B. para-Aminophenol, Nitrosophenole, wie z.B. para-Nitrosophenol, p-Nitroso-o-Kresol, Alkoxyphenole, beispielsweise 2-Methoxyphenol (Guajacol, Brenzcatechinmonomethylether), 2-Ethoxyphenol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether), Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3-Hydroxy-4-methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzylalkohol (Syringaalkohol), 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd (Ethylvanillin), 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd (Isovanillin), 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon (Acetovanillon), Eugenol, Dihydroeugenol, Isoeugenol, Tocopherole, wie z.B. alpha-, beta-, gamma-, delta- und epsilon-Tocopherol, Tocol, alpha-Tocopherolhydrochinon, sowie 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran (2,2-Dimethyl-7-hydroxycumaran), Chinone und Hydrochinone wie Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 4-Methylbrenzcatechin, tert-Butylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, Benzochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, 4-Methylbrenzcatechin, tert-Butylhydrochinon, 4-Ethoxyphenol, 4-Butoxyphenol, Hydrochinonmonobenzylether, p-Phenoxyphenol, 2-Methylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, Tetramethyl-p-benzochinon, Diethyl-1,4-cyclohexandion-2,5-dicarboxylat, Phenyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-3-benzyl-p-benzochinon, 2-Isopropyl-5-methyl-p-benzochinon (Thymochinon), 2,6-Diisopropyl-p-benzochinon, 2,5-

Dimethyl-3-hydroxy-p-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon, Embelin, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2-Amino-5-methyl-p-benzochinon, 2,5-Bisphenylamino-1,4-benzochinon, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Anilino-1,4-naphthochinon, Anthrachinon, N,N-Dimethylindoanilin, N,N-Diphenyl-p-benzochinondiimin, 1,4-Benzochinondioxim, Coerulignon, 3,3'-Di-tert-butyl-5,5'-dimethyldiphenochinon, p-Rosolsäure (Aurin), 2,6-Di-tert-butyl-4-benzyliden-benzochinon, 2,5-Di-tert.-Amylhydrochinon, N-Oxyle wie 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4,4',4"-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)-phosphit, 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-methoxypiperidin, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-trimethylsilyloxy-piperidin, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-2-ethylhexanoat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-stearat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-benzoat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-(4-tert-butyl)benzoat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipat, 1,10-Dekandisäure-bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ester, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylmalonat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-isophthalat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-terephthalat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexahydroterephthalat, N,N'-Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipinamid, N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-caprolactam, N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-dodecylsuccinimid, 2,4,6-Tris-[N-butyl-N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]triazin, N,N'-Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-bis-formyl-1,6-diaminohexan, 4,4'-Ethylenbis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on) aromatische Amine wie Phenylendiamine, N,N-Diphenylamin, N-Nitroso-diphenylamin, Nitroso-diethylanilin, N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatome bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, beispielsweise N,N'-Di-iso-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-iso-propyl-p-phenylendiamin, Irganox 5057 der Firma Ciba Spezialitätenchemie, N,N'-Di-iso-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-iso-propyl-p-phenylendiamin, p-Phenylendiamin, N-Phenyl-p-Phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N-phenyl-p-phenylendiamin, N,N'Di-sec-butyl-p-phenylendiamin (Kerobit® BPD der BASF AG), N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin (Vulkanox® 4010 der Bayer AG), N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, Imoinodibenzyl, N,N'-Diphenylbenzidin, N-Phenyltetraanilin, Acridon, 3-Hydroxydiphenylamin, 4-Hydroxydiphenylamin, Hydroxylamine wie N,N-Diethylhydroxylamin, Harnstoffderivate wie Harnstoff oder Thioharnstoff, phosphorhaltige Verbindungen, wie Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, Hypophosphorige Säure oder Triethylphosphit, schwefelhaltige Verbindungen, wie Diphenylsulfid, Phenothiazin oder Metallsalze, wie beispielsweise Kupfer-, Mangan-, Cer-, Nickel-, Chrom-, -chlorid, -dithiocarbamat, -sulfat, -salicylat oder -acetat oder

Gemische davon. Bevorzugt sind die genannten Phenole und Chinone, besonders bevorzugt sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethyl-phenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, Triphenylphosphit, Hypophosphorige Säure, CuCl₂ und Guajacol, ganz besonders bevorzugt sind Hydrochinon und Hydrochinonmonomethylether.

5 10 15 20 25 30 35 40

Besonders bevorzugt sind Hydrochinonmonomethylether, Hydrochinon, und Alkyliphenole, gegebenenfalls in Kombination mit Triphenylphosphit und/oder Hypophosphoriger Säure.

Ganz besonders bevorzugt sind α -Tocopherol (Vitamin E), β -Tocopherol, γ -Tocopherol, oder δ -Tocopherol, gegebenenfalls in Kombination mit Triphenylphosphit und/oder Hypophosphoriger Säure

Ganz besonders bevorzugt werden nur sterisch gehinderte Phenole als Stabilisatoren eingesetzt, welche während der Veresterungsreaktion -im Vergleich mit Hydrochinonmonomethylether- bei gleicher Säurezahl des Endproduktes weniger stark dunkel gefärbte Produktgemische ergeben. Beispiele für solche am meisten bevorzugten Stabilisatoren sind das α -Tocopherol sowie 2,6-Di-tertbutyl-4-Methylphenol.

Zur weiteren Unterstützung der Stabilisierung kann ein sauerstoffhaltiges Gas, bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft) anwesend sein.

Unter den aufgeführten Stabilisatoren sind solche bevorzugt, die aerob sind, d.h. solche, die zur Entfaltung ihrer vollen Inhibitorwirkung die Anwesenheit von Sauerstoff erfordern.

Erfindungsgemäß einsetzbare Lösungsmittel E sind besonders solche, die sich zur azeotropen Entfernung des Reaktionswassers, falls gewünscht, eignen, vor allem aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische davon.

Vorzugsweise kommen n-Pantan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol zur Anwendung. Besonders bevorzugt sind Cyclohexan, Methylcyclohexan und Toluol.

Für die Veresterung können die dem Fachmann bekannten Herstell- und/oder Aufarbeitungsverfahren von mehrwertigen Alkoholen angewendet werden, beispielsweise die eingangs erwähnten oder die in DE-A 199 41 136, DE-A 38 43 843, DE-A 38 43 854, DE-A 199 37 911, DE-A 199 29 258, EP-A 331 845, EP 554 651 oder US 4 187 383 beschriebenen.

Im allgemeinen kann die Veresterung wie folgt durchgeführt werden:

Die Veresterungsapparatur besteht aus einem gerührten Reaktor, bevorzugt aus einem Reaktor mit Umlaufverdampfer und einer aufgesetzten Destillationseinheit mit Kondensator und Phasentrenngefäß.

Bei dem Reaktor kann es sich beispielsweise um einen Reaktor mit Doppelwandheizung oder/und innenliegenden Heizschlangen handeln. Vorzugsweise wird ein Reaktor mit außenliegendem Wärmetauscher und Natur- oder Zwangsumlauf, d.h. unter Verwendung einer Pumpe, besonders bevorzugt Naturumlauf, bei dem der Kreislaufstrom ohne mechanische Hilfsmittel bewerkstelligt wird, eingesetzt.

Selbstverständlich kann die Reaktion auch in mehreren Reaktionszonen, beispielsweise einer Reaktorkaskade aus zwei bis vier, bevorzugt zwei bis drei Reaktoren durchgeführt werden.

Geeignete Umlaufverdampfer sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in R. Billet, Verdampfertechnik, HTB-Verlag, Bibliographisches Institut Mannheim, 1965, 53. Beispiele für Umlaufverdampfer sind Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher, etc.

Selbstverständlich können im Umlauf auch mehrere Wärmetauscher vorhanden sein.

Die Destillationseinheit ist von an sich bekannter Bauart. Dabei kann es sich um eine einfache Destillation handeln, die gegebenenfalls mit einem Spritzschutz ausgestattet ist, oder um eine Rektifikationskolonne. Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, beispielsweise Böden, Packungen und/oder Schüttungen. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Sattelkörpern oder Geflechten bevorzugt.

In der Regel sind 5 bis 20 theoretische Böden ausreichend.

Der Kondensator und das Trenngefäß sind von herkömmlicher Bauart.

(Meth)acrylsäure und alkoxyliertes Glycol werden in der Veresterung a) in der Regel im molaren Überschuss wie oben angegeben eingesetzt. Der eingesetzte Überschuss kann bis zu ca. 3000:1 betragen, falls gewünscht.

Als Veresterungskatalysatoren C kommen die oben angeführten in Frage.

Sie werden in der Regel in einer Menge von 0,1 – 5 Gew.-%, bezogen auf das Veresterungsgemisch, eingesetzt, bevorzugt 0,5 – 5, besonders bevorzugt 1 – 4 und ganz besonders bevorzugt 2 – 4 Gew.-%.

- 5 Falls erforderlich kann der Veresterungskatalysator aus dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Ionenaustauschers entfernt werden. Der Ionenaustauscher kann dabei direkt in das Reaktionsgemisch gegeben und anschließend abfiltriert oder das Reaktionsgemisch kann über eine Ionenaustauscherschüttung geleitet werden.
- 10 Bevorzugt wird der Veresterungskatalysator im Reaktionsgemisch belassen. Handelt es sich jedoch bei dem Katalysator um einen Ionentauscher, so wird dieser bevorzugt entfernt, beispielsweise durch Filtration.

- 15 Zur weiteren Unterstützung der Stabilisierung kann ein sauerstoffhaltiges Gas, bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft) anwesend sein.

Dieses sauerstoffhaltige Gas wird vorzugsweise in den Sumpfbereich einer Kolonne und/oder in einen Umlaufverdampfer eindosiert und/oder durch das Reaktionsgemisch und/oder über dieses geleitet.

- 20 Das Polymerisationsinhibitor(gemisch) D (wie oben angeführt) wird in einer Gesamtmenge von 0,01 – 1 Gew.-%, bezogen auf das Veresterungsgemisch, eingesetzt, bevorzugt 0,02 – 0,8, besonders bevorzugt 0,05 – 0,5 Gew.-%.

- 25 Das Polymerisationsinhibitor(gemisch) D kann beispielsweise als wässrige Lösung oder als Lösung in einem Edukt oder Produkt eingesetzt werden.

- 30 b) Das bei der Reaktion entstehende Reaktionswasser kann während oder nach der Veresterung a) abdestilliert werden, wobei dieser Vorgang durch ein mit Wasser ein Azeotrop bildendes Lösungsmittel unterstützt werden kann.

Als Lösungsmittel E zur azeotropen Entfernung des Reaktionswassers, falls gewünscht, eignen sich die oben angeführten Verbindungen.

- 35 Bevorzugt ist die Durchführung der Veresterung in Gegenwart eines Lösungsmittels.

Die eingesetzte Menge an Lösungsmittel beträgt 10 – 200 Gew.-%, vorzugsweise 20 – 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Summe von alkoxyliertem Glycol und (Meth)acrylsäure.

Denkbar ist jedoch auch eine Durchführung ohne Schleppmittel, wie sie z.B. in der DE-A 1 38 43 854, Sp. 2, Z. 18 bis Sp. 4, Z. 45 beschrieben ist, jedoch im Unterschied dazu mit den oben genannten Stabilisatoren.

- 5 Falls das im Reaktionsgemisch enthaltene Wasser nicht über ein azeotropbildendes Lösungsmittel entfernt wird, so ist es möglich, dieses über Strippen mit einem inerten Gas, bevorzugt einem sauerstoffhaltigen Gas, besonders bevorzugt mit Luft oder Magerluft zu entfernen, beispielsweise wie in der DE-A 38 43 843 beschrieben.
- 10 Die Reaktionstemperatur der Veresterung a) liegt allgemein bei 40 – 160°C, bevorzugt 60 – 140°C und besonders bevorzugt 80 – 120°C. Die Temperatur kann im Reaktionsverlauf gleichbleiben oder ansteigen, bevorzugt wird sie im Reaktionsverlauf angehoben. In diesem Fall ist die Endtemperatur der Veresterung um 5 – 30°C höher als die Anfangstemperatur. Die Temperatur der Veresterung kann durch Variation der Lösungsmittelkonzentration im Reaktionsgemisch bestimmt und geregelt werden, wie in DE-A 199 41 136 und der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 100 63 175.4 beschrieben.
- 15

Falls ein Lösungsmittel eingesetzt wird, so kann dieses über die dem Reaktor aufgesetzte Destillationseinheit vom Reaktionsgemisch abdestilliert werden.

Das Destillat kann wahlweise entfernt werden, oder, nach Kondensation, in einen Phasentrennapparat geführt werden. Die so erhaltene wässrige Phase wird in der Regel ausgeschleust, die organische Phase kann als Rücklauf in die Destillationseinheit geführt und/oder direkt in die Reaktionszone geleitet werden und/oder in einen Umlaufverdampfer geführt werden, wie in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 100 63 175.4 beschrieben.

Bei Verwendung als Rücklauf kann die organische Phase, wie in der DE-A 199 41 136 beschrieben, zur Steuerung der Temperatur in der Veresterung verwendet werden.

Die Veresterung a) kann drucklos aber auch bei Überdruck oder Unterdruck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei normalem Druck gearbeitet.

35 Die Reaktionszeit beträgt in der Regel 2 – 20 Stunden, vorzugsweise 4 – 15 und besonders bevorzugt 7 bis 12 Stunden.

40 Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Reaktionskomponenten ist erfindungsgemäß nicht wesentlich. Es können alle Komponenten gemischt vorgelegt und anschließend aufgeheizt werden oder es können eine oder mehrere Komponenten nicht oder nur teilweise vorgelegt und erst nach dem Aufheizen zugegeben werden.

Die einsetzbare (Meth)acrylsäure ist in ihrer Zusammensetzung nicht beschränkt und kann beispielsweise folgende Komponenten aufweisen:

(Meth)acrylsäure	90 – 99,9 Gew.-%
Essigsäure	0,05 – 3 Gew.-%
Propionsäure	0,01 – 1 Gew.-%
Diacrylsäure	0,01 – 5 Gew.-%
Wasser	0,05 – 5 Gew.-%
Carbonylhaltige	0,01 – 0,3 Gew.-%
Inhibitoren	0,01 – 0,1 Gew.-%
Maleinsäure(-anhydrid)	0,001 – 0,5 Gew.-%

5 Die eingesetzte Roh-(Meth)acrylsäure ist in der Regel stabilisiert mit 200 – 600 ppm Phenothiazin oder anderen Stabilisatoren in Mengen, die eine vergleichbare Stabilisierung ermöglichen. Unter dem Ausdruck Carbonylhaltige werden hier beispielsweise Aceton und niedere Aldehyde, wie z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Acrolein, 2- und 3- Furfural und Benzaldehyd, verstanden.

10 Unter Roh-(Meth)acrylsäure wird hier das (meth)acrylsäurehaltige Gemisch verstanden, das nach Absorption der Reaktionsgase der Propan/Propen/Acrolein- beziehungsweise Isobutan/Isobuten/Methacrolein-Oxidation in einem Absorptionsmittel und anschließender Abtrennung des Absorptionsmittels anfällt beziehungsweise das durch 15 fraktionierende Kondensation der Reaktionsgase gewonnen wird.

Selbstverständlich kann auch Rein-(Meth)acrylsäure eingesetzt werden mit beispielsweise folgender Reinheit:

(Meth)acrylsäure	99,7 – 99,99 Gew.-%
Essigsäure	50 – 1000 Gew.ppm
Propionsäure	10 – 500 Gew.ppm
Diacrylsäure	10 – 500 Gew.ppm
Wasser	50 – 1000 Gew.ppm
Carbonylhaltige	1 – 500 Gew.ppm
Inhibitoren	1 – 300 Gew.ppm
Maleinsäure(-anhydrid)	1 – 200 Gew.ppm

20 Die eingesetzte Rein-(Meth)acrylsäure ist in der Regel stabilisiert mit 100 – 300 ppm Hydrochinonmonomethylether oder anderen Lagerstabilisatoren in Mengen, die eine vergleichbare Stabilisierung ermöglichen.

Unter reiner bzw. vorgereinigter (Meth)acrylsäure wird allgemein (Meth)acrylsäure verstanden, deren Reinheit mind. 99,5 Gew% beträgt und die im wesentlichen frei von den aldehydischen, anderen carbonylhaltigen und hochsiedenden Komponenten ist.

- 5 Die während der Veresterung abdestillierte wässrige Phase des über die aufgesetzte Kolonne, wenn vorhanden, abgetrennten Kondensats, die in der Regel 0,1 – 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthalten kann, wird abgetrennt und ausgeschleust. Vorteilhaft kann die darin enthaltene (Meth)acrylsäure mit einem Extraktionsmittel, bevorzugt dem gegebenenfalls in der Veresterung verwendeten Lösungsmittel, beispielsweise mit Cyclohexan, bei einer Temperatur zwischen 10 und 40°C und einem Verhältnis von wässriger Phase zu Extraktionsmittel von 1 : 5 – 30, bevorzugt 1 : 10 – 20, extrahiert und in die Veresterung zurückgeführt werden.
- 10

Zur weiteren Unterstützung des Umlaufs kann ein inertes Gas, bevorzugt ein sauerstoffhaltiges Gas, besonders bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft) in den Umlauf, durch oder über das Reaktionsgemisch geleitet werden, beispielsweise in Mengen von 0,1 – 1, bevorzugt 0,2 – 0,8 und besonders bevorzugt 0,3 – 0,7 m³/m³h, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemisches.

- 15
- 20 Der Verlauf der Veresterung a) kann durch Verfolgung der ausgetragenen Wassermenge und/oder die Abnahme der Carbonsäurekonzentration im Reaktor verfolgt werden.

Die Reaktion kann beispielsweise beendet werden, sobald 90% der theoretisch zu erwartenden Wassermenge durch das Lösungsmittel ausgetragen worden sind, bevorzugt bei mindestens 95% und besonders bevorzugt bei mindestens 98%.

Das Ende der Reaktion kann beispielsweise dadurch festgestellt werden, dass im wesentlichen kein weiteres Reaktionswasser mehr über das Schleppmittel entfernt wird.

30 Wird (Methacryl)säure zusammen mit dem Reaktionswasser ausgetragen, so ist deren Anteil beispielsweise durch Rücktitration eines Aliquots der wässrigen Phase bestimmbar.

Auf ein Entfernen des Reaktionswassers kann beispielsweise verzichtet werden, wenn die (Methacryl)säure in einem hohen stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wird, beispielsweise von mindestens 3:1, bevorzugt mindestens 5:1 und ganz besonders bevorzugt mindestens 10:1. In diesem Fall verbleibt ein wesentlicher Teil der entstandenen Wassermenge im Reaktionsgemisch. Während oder nach der Reaktion wird lediglich der Anteil an Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt, der durch die Flüchtigkeit bei der angelegten Temperatur bestimmt ist und es werden darüber hinaus keine Maßnahmen zur Abtrennung des entstandenen Reaktionswassers durchgeführt. So können beispielsweise mindestens 10 Gew.-% des entstandenen Reaktionswas-

sers im Reaktionsgemisch verbleiben, bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 40 und insbesondere mindestens 50 Gew.-%.

5 c) Nach Beendigung der Veresterung kann das Reaktionsgemisch auf übliche Weise auf eine Temperatur von 10 bis 30°C abgekühlt werden und gegebenenfalls durch Zugabe von Lösungsmittel, das das gleiche wie das gegebenenfalls zur azeotropen Entfernung von Wasser verwendete Lösungsmittel oder ein anderes sein kann, eine beliebige Zielesterkonzentration eingestellt werden.

10

In einer weiteren Ausführungsform kann die Reaktion mit einem geeigneten Verdünnungsmittel G gestoppt werden und auf eine Konzentration von beispielsweise 10 – 90 Gew.-%, bevorzugt 20 – 80%, besonders bevorzugt 20 bis 60%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50% und insbesondere ca. 40% verdünnt, beispielsweise um die

15 Viskosität zu verringern.

Wichtig ist dabei, dass sich nach Verdünnung eine im wesentlichen homogene Lösung bildet.

20 Dies erfolgt bevorzugt erst relativ kurz vor dem Einsatz in der Herstellung des Hydrogels, beispielsweise nicht mehr als 24 Stunden vorher, bevorzugt nicht mehr als 20, besonders bevorzugt nicht mehr als 12, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 6 und insbesondere nicht mehr als 3 Stunden vorher.

25 Das Verdünnungsmittel G ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, ein Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren in Wasser unbegrenzt löslichen organischen Lösemittel oder ein Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen, z.B. Methanol und Glycerin. Die Alkohole tragen bevorzugt 1, 2 oder 3 Hydroxygruppen und weisen bevorzugt zwischen 1 bis 10, insbesondere bis 4 C-Atome auf. Bevorzugt sind primäre und sekundäre Alkohole.

30 Bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Glycerin, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol.

35 d) Falls erforderlich kann das Reaktionsgemisch einer Entfärbung, beispielsweise durch Behandlung mit Aktivkohle oder Metalloxiden, wie z.B. Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Boroxid oder Gemischen davon, in Mengen von beispielsweise 0,1 – 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 – 10 Gew.-% bei Temperaturen von beispielsweise 10 bis 100°C, bevorzugt 20 bis 80°C und besonders bevorzugt 30 bis 60°C unterworfen werden.

Dies kann durch Zugabe des pulver- oder granulatförmigen Entfärbungsmittels zum Reaktionsgemisch und nachfolgender Filtration oder durch Überleiten des Reaktionsgemisches über eine Schüttung des Entfärbungsmittels in Form beliebiger, geeigneter Formkörper erfolgen.

5

Die Entfärbung des Reaktionsgemisches kann an beliebiger Stelle des Aufarbeitungsverfahrens erfolgen, beispielsweise auf der Stufe des rohen Reaktionsgemisches oder nach gegebenenfalls erfolgter Vorwäsche, Neutralisation, Wäsche oder Lösungsmittelentfernung.

10

Das Reaktionsgemisch kann weiterhin einer Vorwäsche e) und/oder einer Neutralisation f) und/oder einer Nachwäsche g) unterworfen werden, bevorzugt lediglich einer Neutralisation f). Gegebenenfalls können Neutralisation f) und Vorwäsche e) in der Reihenfolge auch vertauscht werden.

15

Aus der wässrigen Phase der Wäschchen e) und g) und/oder Neutralisation f) kann enthaltene (Meth)acrylsäure und/oder Katalysator C durch Ansäuern und Extraktion mit einem Lösungsmittel zumindest teilweise wiedergewonnen und von Neuem eingesetzt werden.

20

Zur Vor- oder Nachwäsche e) oder g) wird das Reaktionsgemisch in einem Waschapparat mit einer Waschflüssigkeit, beispielsweise Wasser oder einer 5 – 30 gew.-%-igen, bevorzugt 5 – 20, besonders bevorzugt 5 – 15 gew.-%-igen Kochsalz-, Kaliumchlorid-, Ammoniumchlorid-, Natriumsulfat- oder Ammoniumsulfatlösung, bevorzugt Wasser oder Kochsalzlösung, behandelt.

25

Das Mengenverhältnis Reaktionsgemisch : Waschflüssigkeit beträgt in der Regel 1: 0,1 – 1, bevorzugt 1 : 0,2 – 0,8, besonders bevorzugt 1 : 0,3 – 0,7.

30

Die Wäsche oder Neutralisation kann beispielsweise in einem Rührbehälter oder in anderen herkömmlichen Apparaturen, z.B. in einer Kolonne oder Mixer-Settler-Apparatur, durchgeführt werden.

35

Verfahrenstechnisch können für eine Wäsche oder Neutralisation im erfindungsgemäßigen Verfahren alle an sich bekannten Extraktions- und Waschverfahren und -apparate eingesetzt werden, z.B. solche, die in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, Kapitel: Liquid – Liquid Extraction – Apparatus, beschrieben sind. Beispielsweise können dies ein- oder mehrstufige, bevorzugt einstufige Extraktionen, sowie solche in Gleich- oder Gegenstromfahrweise, bevorzugt Gegenstromfahrweise sein.

Vorzugsweise werden Siebboden- oder gepackte beziehungsweise Füllkörperkolonnen, Rührbehälter oder Mixer-Settler-Apparate, sowie gepulste Kolonnen oder solche mit rotierenden Einbauten eingesetzt.

5 Die Vorwäsche e) wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn Metallsalze, bevorzugt Kupfer oder Kupfersalze als Inhibitoren (mit)verwendet werden.

Eine Nachwäsche g) kann zur Entfernung von Base- oder Salzspuren aus dem in f) neutralisierten Reaktionsgemisch vorteilhaft sein.

10

Zur Neutralisation f) kann das gegebenenfalls vorgewaschene Reaktionsgemisch, das noch geringe Mengen an Katalysator und die Hauptmenge an überschüssiger (Meth)acrylsäure enthalten kann, mit einer 5 – 25, bevorzugt 5 – 20, besonders bevorzugt 5 - 15 gew.-%igen wässrigen Lösung einer Base, wie beispielsweise Alkali- oder

15 Erdalkalimetallocide, -hydroxide, -carbonate oder -hydrogencarbonate, bevorzugt Natronlauge, Kalilauge, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kalziumhydroxid, Kalkmilch, Ammoniak, Ammoniakwasser oder Kaliumcarbonat, der gegebenenfalls 5 – 15 Gew.-% Kochsalz, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat zugesetzt sein können, besonders bevorzugt mit Natronlauge

20 oder Natronlauge-Kochsalz-Lösung, neutralisiert werden. Der Neutralisationsgrad beträgt bevorzugt 5 bis 60 mol-%, vorzugsweise 10 bis 40 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 30 mol-%, bezogen auf die Säuregruppen enthaltenden Monomere. Diese Neutralisation kann vor und/oder während der Polymerisation erfolgen, bevorzugt vor der Polymerisation. Ein anderer bevorzugter Neutralisationsgrad liegt bei 50 bis 100 mol-

25 %, besonders bevorzugt bei 55 – 80 mol-%, insbesondere bei 60 bis 75 mol-%. Bevorzugt wird die Vernetzerlösung in reiner Acrylsäure erst kurz vor der Polymerisation mit der Acrylatlösung zur Einstellung des Neutralisationsgrades zusammengemischt. Die Zugabe der Base erfolgt in einer Weise, dass die Temperatur im Apparat nicht über 60°C ansteigt, bevorzugt zwischen 20 und 35°C beträgt und der pH-Wert 4 – 13, be-

30 vorzugt 4,5 - 10 beträgt. Die Abfuhr der Neutralisationswärme erfolgt vorzugsweise durch Kühlung des Behälters mit Hilfe von innenliegenden Kühlschlägen oder über eine Doppelwandkühlung.

35 Das Mengenverhältnis Reaktionsgemisch : Neutralisationsflüssigkeit beträgt in der Regel 1: 0,1 - 1, bevorzugt 1 : 0,2 – 0,8, besonders bevorzugt 1 : 0,3 – 0,7.

Hinsichtlich der Apparatur gilt das oben Gesagte.

40 h) Falls ein Lösungsmittel im Reaktionsgemisch enthalten ist, so kann dieses durch Destillation im wesentlichen entfernt werden. Bevorzugt wird gegebenenfalls enthaltenes Lösungsmittel nach Wäsche und/oder Neutralisation aus dem Reaktionsgemisch

entfernt, falls gewünscht kann dieses aber auch vor der Wäsche beziehungsweise Neutralisation erfolgen.

Dazu wird das Reaktionsgemisch mit einer derartigen Menge an Lagerstabilisator, be-
5 vorzugt Hydrochinonmonométhylether versetzt, dass nach Abtrennung des Lösungs-
mittels 100 – 500, bevorzugt 200 – 500 und besonders bevorzugt 200 - 400 ppm davon
im Zielester (Rückstand) enthalten sind. Anstatt Hydrochinonmonomethylether können
aber auch die oben beschriebenen sterisch gehinderten Phenole bevorzugt allein oder
im Gemisch mit anderen Stabilisatoren eingesetzt werden.

10 Die destillative Abtrennung der Hauptmenge an Lösungsmittel erfolgt beispielsweise in
einem Rührkessel mit Doppelwandheizung und/oder innenliegenden Heizschlangen
unter vermindertem Druck, beispielsweise bei 20 – 700 mbar, bevorzugt 30 bis 500
und besonders bevorzugt 50 – 150 mbar und einer Temperatur von 40 - 80°C.

15 Selbstverständlich kann die Destillation auch in einem Fallfilm- oder Dünnschichtver-
dampfer erfolgen. Dazu wird das Reaktionsgemisch, bevorzugt mehrmals im Kreislauf,
unter vermindertem Druck, beispielsweise bei 20 – 700 mbar, bevorzugt 30 bis 500
und besonders bevorzugt 50 – 150 mbar und einer Temperatur von 40 - 80°C durch
20 den Apparat geführt.

25 Vorteilhaft kann ein inertes Gas, bevorzugt ein sauerstoffhaltiges Gas, besonders be-
vorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft) in den Destillations-
apparat eingeleitet werden, beispielsweise 0,1 – 1, bevorzugt 0,2 – 0,8 und besonders
bevorzugt 0,3 – 0,7 m³/m³h, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemisches.

Der Restlösungsmittelgehalt im Rückstand beträgt nach der Destillation in der Regel
unter 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 – 5% und besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%.

30 Das abgetrennte Lösungsmittel wird kondensiert und bevorzugt wiederverwendet.

Falls erforderlich kann zusätzlich oder anstelle der Destillation eine Lösungsmittelstrip-
pung i) durchgeführt werden.

35 Dazu wird der Zielester, der noch geringe Lösungsmittelmengen enthält, auf 50 – 90°C,
bevorzugt 80 – 90°C erwärmt und die restlichen Lösungsmittelmengen mit einem ge-
eigneten Gas in einer geeigneten Apparatur entfernt. Zur Unterstützung kann gegebe-
nenfalls auch ein Vakuum angelegt werden.

40 Geeignete Apparaturen sind beispielsweise Kolonnen von an sich bekannter Bauart,
die die üblichen Einbauten, z.B. Böden, Schüttungen oder gerichtete Packungen, be-
vorzugt Schüttungen aufweisen. Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängi-

gen Einbauten in Betracht, beispielsweise Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Barrel- oder Intalox-Sätteln, Top-Pak etc. oder Geflechten, bevorzugt.

Denkbar ist hier auch ein Fallfilm-, Dünnfilm- oder Wischfilmverdampfer, wie z.B. ein Luwa-, Rotafilm- oder Sambayverdampfer, der als Spritzschutz beispielsweise mit einem Demister ausgerüstet sein kann.

10 Geeignete Gase sind unter den Strippbedingungen inerte Gase, bevorzugt sauerstoffhaltige Gase, besonders bevorzugt Luft oder Gemische aus Luft und Stickstoff (Magerluft) oder Wasserdampf, insbesondere solche, die auf 50 bis 100°C temperiert sind.

15 Die Strippgasmenge beträgt beispielsweise 5 – 20, besonders bevorzugt 10 – 20 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 15 m³/m³h, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemisches.

20 Falls notwendig kann der Ester in einem beliebigen Stadium des Aufarbeitungsverfahrens, bevorzugt nach Wäsche/Neutralisation und gegebenenfalls erfolgter Lösungsmittelentfernung einer Filtration j) unterworfen werden, um ausgefallene Spuren an Salzen sowie gegebenenfalls enthaltenem Entfärbungsmittel zu entfernen.

25 In einer denkbaren Ausführungsform wird die Veresterung a) von alkoxyliertem Glycol mit der (Methacryl)säure in einem wie oben angeführten molaren Überschuss von mindestens 10:1 in Gegenwart mindestens eines Veresterungskatalysators C und mindestens eines Polymerisationsinhibitors D ohne ein mit Wasser ein Azeotrop bildendes Lösungsmittel durchgeführt.

30 Die im Überschuss eingesetzte (Methacryl)säure wird in einer bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen nicht abgetrennt, d.h. es wird lediglich der Anteil an (Methacryl)säure aus dem Reaktionsgemisch entfernt, der durch die Flüchtigkeit bei der angelegten Temperatur bestimmt ist und es werden darüber hinaus keine Maßnahmen zur Abtrennung der Carbonsäure durchgeführt, wie beispielsweise destillative, rektifikative, extraktive, wie z.B. Wäschchen, absorptive, wie z.B. Überleiten über Aktivkohle oder über Ionentauscher, und/oder chemische Schritte, wie z.B. Auffangen der Carbonsäure mit Epoxiden.

40 Bevorzugt wird die im Reaktionsgemisch enthaltene (Methacryl)säure zu nicht mehr als 75 Gew.-%, besonders bevorzugt zu nicht mehr als 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu nicht mehr als 25 Gew.-%, insbesondere zu nicht mehr als 10 Gew.-% und speziell zu nicht mehr als 5 Gew.-% aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, bezogen

auf die nach Reaktionsende im Reaktionsgemisch enthaltene (Methacryl)säure. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann auf die Stufe b) verzichtet werden, so dass lediglich der Anteil an Reaktionswasser und (Methacryl)säure aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, der durch die Flüchtigkeit bei der angelegten Temperatur 5 bestimmt ist. Dies kann bevorzugt durch im wesentlichen vollständige Kondensation verhindert werden.

Weiterhin verbleibt auch der eingesetzte Veresterungskatalysator C im wesentlichen im Reaktionsgemisch.

10 Das so erhältliche Reaktionsgemisch weist bevorzugt eine Säurezahl gem. DIN EN 3682 von mindestens 25 mg KOH/g Reaktionsgemisch auf, noch mehr bevorzugt mind. 35 mg KOH/g, besonders bevorzugt mind. 45 mg KOH/g. Als Bereich ist besonders bevorzugt eine Säurezahl von 25 bis 80 und ganz besonders bevorzugt von 35 bis 15 50 mg KOH/g.

Auf eine Vor- oder Nachwäsche e) oder g) wird bevorzugt verzichtet, lediglich ein Filtrationsschritt j) kann sinnvoll sein.

20 Anschließend kann das Reaktionsgemisch im Schritt c) verdünnt werden, in diesem Fall wird es bevorzugt innerhalb von 6 Stunden, besonders bevorzugt innerhalb von 3 Stunden zum Hydrogel umgesetzt. Bevorzugt kann es in einem Schritt f) neutralisiert werden.

25 Die Abfolge der Schritte c), j) und f) ist dabei beliebig.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Stoffgemisch enthaltend

30 - mindestens einen Ester F, erhältlich nach einem der oben beschriebenen Veresterungsverfahren,
- (Methacryl)säure und
- Verdünnungsmittel G.

Als weitere Komponenten können enthalten sein

35 - Veresterungskatalysator C in protonierter oder unprotonierter Form,
- Polymerisationsinhibitor D sowie
- gegebenenfalls Lösungsmittel E, falls ein solches in der Versterung verwendet wurde.

40 Das Stoffgemisch kann gegebenenfalls neutralisiert sein und einen pH-Wert aufweisen, wie oben unter f) aufgeführt.

Wenn das Stoffgemisch neutralisiert ist, so ist zumindest ein Teil der (Methacryl)säure in deren wasserlösliche Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze überführt.

Bevorzugtes Stoffgemisch enthält an

5

- Ester F im Stoffgemisch 0,1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 20, ganz besonders bevorzugt 1 bis 10, insbesondere 2 bis 5 und speziell 2 bis 4 Gew.-%,
- Monomer M 0,5 – 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 – 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 – 25, insbesondere 2 – 15 und speziell 3 bis 8, oder 4 – 5 Gew.-%,
- Veresterungskatalysator C 0 – 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 – 5, ganz besonders bevorzugt 0,05 – 2,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 – 1 Gew.-%,
- Polymerisationsinhibitor D 0 – 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 – 1,0, ganz besonders bevorzugt 0,02 – 0,75, insbesondere 0,05 – 0,5 und speziell 0,075 – 0,25 Gew.-%,
- Lösungsmittel E 0 – 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 – 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 – 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 – 0,5 Gew.-%, mit der Maßgabe, dass die Summe immer 100 Gew.-% beträgt, sowie
- 20 - gegebenenfalls Verdünnungsmittel G ad 100 Gew.-%.

Die nach dem obigen Verfahren erhältlichen Reaktionsgemische und erfindungsgemäßen Stoffgemische können Verwendung finden

25

- als Radikalvernetzer von wasserabsorbierenden Hydrogelen,
- als Ausgangsstoff für die Herstellung von Polymerdispersionen,
- als Ausgangsstoff für die Herstellung von Polyacrylaten (außer Hydrogelen),
- als Lackrohstoff oder
- als Zementadditiv.

30

Zur Verwendung als Radikalvernetzer von wasserabsorbierenden Hydrogelen sind insbesondere solche erfindungsgemäßen Stoffgemische geeignet, die eine Wasserlöslichkeit (bei 25 °C in destilliertem Wasser) von mindestens 0,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 2 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-% und insbesondere von mindestens 30 Gew.-% aufweisen.

40

k) Das Reaktionsgemisch aus der Veresterung, inklusive deren Aufarbeitungsschritte, soweit diese durchlaufen werden, beispielsweise das Reaktionsgemisch aus f), bzw., wenn auf f) verzichtet wird, aus b), beziehungsweise, wenn auf b) verzichtet wird, das Reaktionsgemisch aus a), kann gegebenenfalls mit zusätzlichen monoethylenisch un-

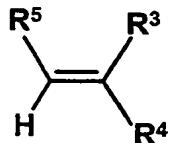
gesättigten Verbindungen N versetzt werden, die keine Säuregruppen tragen, aber mit den hydrophilen Monomeren M copolymerisierbar sind, kann dann zur Herstellung von wasserabsorbierenden Hydrogelen in Gegenwart mindestens eines Radikalstarters K und gegebenenfalls mindestens einer Ppropfgrundlage L polymerisiert werden.

5

Vorteilhaft kann

I) das Reaktionsgemisch aus k) nachvernetzt werden.

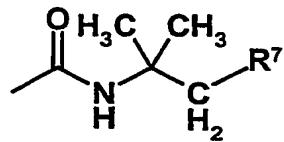
10 Zur Herstellung k) dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere M sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, 15 Aconitsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfomethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryl-oxypropylsulfonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester 20 und Amide. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden. Des weiteren wasserlösliche N-Vinylamide oder auch Diallyldimethylammoniumchlorid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der Formel V



25

worin

R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 R⁴ die Gruppe $-COOR^6$, eine Sulfonylgruppe oder Phosphonylgruppe, eine mit einem (C₁-C₄)-Alkylalkohol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der 30 Formel VI



35 R⁵ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,
 R⁶ Wasserstoff, Amino oder Hydroxy-(C₁-C₄)-Alkyl und

R^7 eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe oder eine Carboxylgruppe bedeuten.

Beispiele für (C_1 - C_4)-Alkylalkohol sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol.

5

Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure, insbesondere Acrylsäure.

Zur Optimierung von Eigenschaften kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen N einzusetzen, die keine Säuregruppen tragen, aber mit den säuregruppenträgenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methylvinylacetamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C_1 - bis C_4 -Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z. B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C_1 - bis C_{18} -Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z. B. Maleinsäuremono-methylester, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atome, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M_n) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert.-Butylstyrol.

Diese keine säuregruppenträgenden Monomere können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis. Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere werden der Reaktionsmischung in Mengen zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 20 Gew.-% zugesetzt.

35 Bevorzugt bestehen die vernetzten (Co)Polymere aus Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und aus 0 – 40 Gew.-% bezogen auf ihr Gesamtgewicht keine säuregruppenträgenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

40

Die Herstellung, Testung und Verwendung (meth)acrylsäurehaltiger (Co)Polymere, Polyacrylsäuren und Superabsorbern ist vielfach vorbeschrieben und daher hinrei-

chend bekannt, siehe z.B. "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998 oder in Markus Frank „Superabsorbents“ in Ullmann's Handbuch der technischen Chemie Band 35 2003.

5 Bevorzugt sind solche Hydrogele, die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von säuregruppentragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren M oder deren Salzen erhalten werden.

Die erhältlichen Polymere zeichnen sich durch einen verbesserten Verseifungsindex (VSI) aus.

Bei dem Verfahren zur Nachvernetzung wird das Ausgangspolymer mit einem Nachvernetzer behandelt und bevorzugt während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet, wobei der Vernetzer bevorzugt in einem inerten Lösemittel enthalten ist. Unter inerten Lösemittel werden solche verstanden, die bei der Reaktion weder mit dem Ausgangspolymer noch mit dem Nachvernetzer im wesentlichen reagieren. Bevorzugt sind solche Lösemittel, die zu mehr als 90%, bevorzugt mehr als 95%, besonders bevorzugt mehr als 99%, insbesondere zu mehr als 99,5% nicht chemisch mit dem Ausgangspolymer oder Nachvernetzer reagieren.

20 Bevorzugt zur Nachvernetzung l) und Trocknung m) ist dabei der Temperaturbereich zwischen 30 und 250°C, insbesondere 50 - 200°C, ganz besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 100 - 180°C. Die Aufbringung der Oberflächennachvernetzungslösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf das Polymere in geeigneten Sprühmisern. Im Anschluss an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmisern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mischer, BEPEX-Mischer, NAUTA-Mischer, SHUGGI-Mischer oder PROCESSALL. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

30 Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie z.B. ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch z.B. eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 60 min., besonders bevorzugt unter 30 min.

40 Bevorzugt sind obige Verfahren, wobei das Ausgangspolymer eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat ist, insbesondere eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde.

Bevorzugt werden solche Verfahren in denen das Stoffgemisch enthaltend Radikalvernetzer, also den Ester F, und Verdünnungsmittel G in einem Verhältnis von 0,1 – 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 – 10 Gew.-% bezogen auf die Masse des Ausgangspolymeren eingesetzt wird.

Bevorzugt werden solche Verfahren in denen der Radikalvernetzer in einer Dosierung von 0,01 – 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,02 – 3,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,03 – 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,05 – 1,0 und speziell 0,1 bis 0,75 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymer verwendet wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch Polymere, hergestellt nach einem der oben genannten Verfahren und deren Verwendung in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens, sowie die Verwendung von einem oben genannten Stoffgemisch zur Herstellung von vernetzten oder durch Wärmebehandlung vernetzungsfähigen Polymeren, insbesondere in Lacken und Farben.

Die dabei einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele (Ausgangspolymer) sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren M, Ppropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren M auf eine geeignete Ppropfgrundlage L, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarerdeivate. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, DE-A 26 12 846, DE-A-40 20 780 EP-A-0 20 5674, US-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US4 057 521, US-4 062 817, US-4 525 527, US-4 295 987, US-5 011 892, US-4 076 663 oder US-4 931 497. Besonders geeignet sind auch hochquellfähige Hydrogele aus einem Herstellprozess wie in WO 01/38402 beschrieben, sowie anorganisch-organische hybride hochquellfähige Hydrogele wie in DE 198 54 575 beschrieben. Der Inhalt der vorstehend genannten Patentdokumente, insbesondere die nach den Verfahren hergestellten Hydrogele, sind ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung.

Geeignete Ppropfgrundlagen L für hydrophile Hydrogele, die durch Ppropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

Das wasserabsorbierende Polymer kann über radikalische Ppropfcopolymerisation von Acrylsäure oder Acrylat auf eine wasserlösliche Polymermatrix erhalten werden. Geeignete wasserlösliche Polymermatrices sind beispielsweise, aber nicht ausschließlich, Alginate, Polyvinylalkohol, und Polysacharide wie etwa Stärke. Bei der Ppropfcopolymerisation im erfindungsgemäßen Sinne wird ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer eingesetzt.

Das wasserabsorbierende Polymer kann ein organisch-anorganisches Hybridpolymer aus einer polymeren Acrylsäure oder einem Polyacrylat einerseits und einem Silikat, Aluminat, oder Alumosilikat andererseits sein. Insbesondere können polymere Acrylsäure oder Polyacrylat verwendet werden, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden, und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde und bei deren Herstellprozeß ein in Wasser lösliches Silikat oder lösliches Aluminat oder ein Gemisch von beiden eingesetzt wurde.

Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-4 931 497, US-5 011 892 und US-5 041 496 beschriebene Ppropfpolymere. Ganz besonders bevorzugte Hydrogele sind die in WO 01/38402 beschriebenen Kneterpolymere und die in DE 198 545 75 beschriebenen hybriden organisch-anorganischen Hydrogele auf Basis von Polyacrylaten.

Die erfindungsgemäß hergestellten, als Radikalvernetzer in Hydrogelen verwendbaren Substanzen können allein oder in Kombination mit anderen Vernetzern, beispielsweise Innen- oder Oberflächenvernetzern verwendet werden, beispielsweise den folgenden:

Geeignete weitere Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat, Triacrylat oder Tetraacrylat, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylopropantriacrylat oder Glycerindiacylat und -triacrylat oder Pentaerythritoltetraacrylat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallycyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylethern als weitere Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Trimethylopropandiallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykoldiallylether, Glyceroldi- und Triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon. Weiterhin besonders bevorzugte Vernetzer sind die Polyethylenglykoldiacrylate, ethoxylierte Derivate von Trimethylopropantriacrylat z.B. Sartomer SR 9035, sowie ethoxylierte Derivate von Glycerindiacylat und Glycerintriacylat. Selbstverständlich können auch Gemische der obigen Vernetzer eingesetzt werden.

Insbesondere bevorzugt sind Kombinationen von Vernetzern, bei denen in den erfindungsgemäßen Vernetzern F weitere Vernetzer dispergiert werden können. Beispiele für solche Vernetzerkombinationen sind die erfindungsgemäßen Vernetzer F zusammen mit Di- oder Tripropylenglycoldiacrylat und propoxylierten Glycerintriacyraten.

5 Weitere Beispiele solcher Vernetzerkombinationen sind die erfindungsgemäßen Vernetzer zusammen mit Butandioldiacrylat oder Trimethylolpropantriacyrat oder Pentaeurythritoltriallyether.

Ganz besonders bevorzugt sind solche Hydrogele, die mit einem erfindungsgemäß

10 hergestellten Ester F als Radikalvernetzer hergestellt werden.

Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die

15 vernetzende Comonomere enthalten (0,001 - 10 mol-%), ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde.

20 Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden wie oben angeführt verdünnte, bevorzugt wässrige, besonders bevorzugt 15 bis 50 gew.-%ige wässrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomerer und gegebenenfalls einer geeigneten Ppropfgrundlage L in Gegenwart eines Radikalinitiators bevorzugt

25 ohne mechanische Durchmischung unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert. Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck

30 durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden. Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren K herangezogen werden, z. B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylmethyleketonperoxid, Cumol-

35 hydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxoverbindungen wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 .

Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie z.B. Ascorbinsäure, Natriumhydrogensulfit, und Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als

40 reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z. B. Mannichaddukte aus Sulfinsäuren, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in der

DE-C-1 301 566 beschrieben sind, verwendet werden. Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50° bis 130°C, vorzugsweise 70° bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

- 5 Die erhaltenen Gele werden zu 0 - 100 mol-%, bevorzugt zu 25 - 100 mol-%, und besonders bevorzugt zu 50 - 85 mol-% bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallocide oder die entsprechenden Alkalimetallcarbonate, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat. Bei Verwendung von Natriumhydroxid wird besonders bevorzugt die durch Membranelektrolyse erhältliche Qualität eingesetzt.
- 10

Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, z.B. mittels eines Fleischwolfes, und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden. Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 10 Gew.-%, insbesondere unter 20 Gew.-% liegt.

- 25 Die Polymerisation an sich kann aber auch nach jedem anderen der in der Literatur beschriebenen Verfahren durchgeführt werden. Insbesondere kann die Neutralisation der Acrylsäure auch vor der Polymerisation durchgeführt werden, wie oben im Schritt f) beschrieben. Unabhängig davon ob die Neutralisation vor, während, oder nach der Polymerisation stattfindet wird besonders bevorzugt Acrylsäure mit einem Dimerengehalt unter 2000 ppm, ganz besonders bevorzugt unter 1000 ppm, und am meisten bevorzugt unter 500 ppm eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Natriumhydroxid aus einer Membranelektrolyse eingesetzt. Dieses zeichnet sich gegenüber anderen Verfahren durch seine hohe Reinheit (beispielsweise niedriger Chloridgehalt und Abwesenheit von Quecksilberspuren) aus. Natürlich kann aber auch Natriumhydroxid aus dem Amalgam- oder Diaphragmaverfahren verwendet werden. Die Polymerisation kann dann in einem dem Fachmann bekannten Bandreaktor oder einem Knetreaktor kontinuierlich oder auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei Durchführung der Polymerisation in einem Bandreaktor ist die Initiation mittels elektromagnetischer Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung, oder alternativ die Initiation mit einem Redoxinitiatorsystem besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist auch die Kombination beider Initiationsmethoden: elektromagnetische Strahlung und chemisches Redoxinitiatorsystem simultan.
- 30
- 35
- 40

n) Das getrocknete Hydrogel kann hiernach gemahlen und gesiebt werden, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt

werden können. Die bevorzugte Partikelgröße des gesiebten Hydrogels liegt vorzugsweise im Bereich 45 – 1000 µm, bevorzugt bei 45 – 850 µm, besonders bevorzugt bei 200 – 850 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 300 – 850 µm. Ein weiterer besonders bevorzugter Bereich liegt bei 150 – 850 µm, insbesondere 150 – 700 µm, und

5 besonders bevorzugt bei 200 – 600 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 150 – 550 µm. Ein weiterer besonderer Bereich liegt bei 200 – 800 µm und ein besonders bevorzugter Bereich bei 250 – 650 µm, ein ganz besonders bevorzugter Bereich liegt bei 300 – 600 µm. Besonders bevorzugte Bereiche liegen bei 200 – 500 µm, bei 100 – 450 µm sowie bei 150 – 400 µm. Weiterhin bevorzugt sind folgende Bereiche: 100 µm – 500 µm, 100 µm – 600 µm, 100 µm – 700 µm, 100 µm – 800 µm. In diesen Bereichen liegen bevorzugt 80 Gew.-% der Teilchen, insbesondere 90 Gew.-% der Teilchen. Die Größenverteilung kann mit etablierten Siebmethoden oder vorzugsweise auch mit optischen Methoden (Photographien) bestimmt werden.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin vernetzte Hydrogele, die mindestens ein hydrophiles Monomer M in einpolymerisierter Form enthalten und vernetzt sind mit einem Ester F von alkoxyliertem Glycol mit (Methacryl)säure. Der Ester kann erfindungsgemäß oder auf eine im Stand der Technik bekannte Weise hergestellt werden, bevorzugt auf erfindungsgemäße Weise.

20 Als Ester F sind solche Verbindungen einsetzbar, wie sie vorstehend beschrieben sind.

Der CRC-Wert [g/g] der erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere kann nach den in der Beschreibung angegebenen Methoden gemessen werden und liegt bevorzugt größer 10, insbesondere 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 22, 24, oder höher, besonders bevorzugt bei 25 insbesondere bei 26, 27, 28, 29, insbesondere bevorzugt bei 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45 oder höher.

25 Der AUL-0,7psi-Wert [g/g] der erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere kann nach den in der Beschreibung angegebenen Methoden gemessen werden und liegt bevorzugt größer 8, insbesondere 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder höher, besonders bevorzugt bei 15 insbesondere bei 16, 17, 18, 19, oder höher, insbesondere bevorzugt größer 20, insbesondere 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, oder höher.

30 Der AUL-0,5psi-Wert [g/g] der erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere kann nach den in der Beschreibung angegebenen Methoden gemessen werden und liegt bevorzugt größer 8, insbesondere 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder höher, besonders bevorzugt bei 15 insbesondere bei 16, 17, 18, 19, oder höher, insbesondere bevorzugt größer 20, insbesondere 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, oder höher.

35 Der AUL-0,5psi-Wert [g/g] der erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere kann nach den in der Beschreibung angegebenen Methoden gemessen werden und liegt bevorzugt größer 8, insbesondere 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder höher, besonders bevorzugt bei 15 insbesondere bei 16, 17, 18, 19, oder höher, insbesondere bevorzugt größer 20, insbesondere 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, oder höher.

40 Der Verseifungsindex VSI der erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere kann nach den in der Beschreibung angegebenen Methoden gemessen werden und

liegt bevorzugt kleiner 10, insbesondere 9.5, 9, oder 8.5 oder geringer, besonders bevorzugt kleiner 8, insbesondere 7.5, 7, 6.5, 6, 5.5 oder geringer, insbesondere bevorzugt kleiner 5, insbesondere 4.5, 4, 3.5 oder geringer.

- 5 Der Restvernetzgehalt der erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere kann nach den in der Beschreibung angegebenen Methoden gemessen werden und liegt bevorzugt kleiner 30 ppm, besonders bevorzugt kleiner 20 ppm, ganz besonders bevorzugt aber kleiner 10 ppm, insbesondere 9.5 ppm, 9 ppm, oder 8.5 ppm oder geringer, besonders bevorzugt kleiner 8 ppm, insbesondere 7.5 ppm, 7 ppm, 6.5 ppm,
- 10 6 ppm, 5.5 ppm oder geringer, insbesondere bevorzugt kleiner 5 ppm, insbesondere 4.5 ppm, 4 ppm, 3.5 ppm oder geringer. Bei Einsatz mehrerer Vernetzer im Gemisch beziehen sich diese Maximalwerte auf jeden einzelnen Vernetzer im Gemisch.

15 Einsatz und Verwendung der erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der oben genannten Hydrogel-formenden Polymeren in Hygieneartikeln, umfassend

- 20 (P) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung
(Q) eine untere im wesentlichen flüssigkeitsundurchlässige Schicht
(R) einen zwischen (P) und (Q) befindlichen Kern, enthaltend
10 – 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer
0 - 90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
- 25 bevorzugt 20 – 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 80 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
mehr bevorzugt 30 – 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 70 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
noch mehr bevorzugt 40 – 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden
- 30 Polymer, 0 - 60 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
besser bevorzugt 50 – 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer 0 - 50 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
besonders bevorzugt 60 – 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 40 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
- 35 insbesondere bevorzugt 70 – 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 30 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
außerordentlich bevorzugt 80 – 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer, 0 - 20 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
am meisten bevorzugt 90 – 100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden
- 40 Polymer, 0 - 10 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
(S) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kerns (R) sich befindende Tissueschicht und

(T) gegebenenfalls eine zwischen (P) und (R) sich befindende Aufnahmeschicht. Die Prozentangaben sind so zu verstehen, dass bei 10 – 100 Gew.-%, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 bis jeweils 100 Gew.-% an erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer und alle dazwischenliegenden %-Angaben (z.B. 12,2%) möglich sind und entsprechend hydrophiles Fasermaterial von 0 bis jeweils 89, 88, 87, 86, 85, 83, 82, 81 Gew.-% und dazwischen liegende Prozentangaben (z.B. 87,8%) möglich sind. Liegen weitere Materialien im Kern vor, so verringern sich entsprechend die Prozentwerte an Polymer und Faser. Das analoge gilt für die bevorzugten Bereiche, so z.B. bei außerordentlich bevorzugt können 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89 Gew.-% für das erfindungsgemäßem Hydrogel-formenden Polymer und entsprechend 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11 Gew.-% des Fasermaterials vorliegen. So können im bevorzugten Bereich 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer, im mehr bevorzugten Bereich 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer, im noch mehr bevorzugten Bereich 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer, im besser bevorzugten Bereich 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer, im besonders bevorzugten Bereich 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer, im insondere bevorzugten Bereich 70, 71, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79 bis 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer und im am meisten bevorzugten Bereich 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 oder 100 Gew.-% erfindungsgemäßes Hydrogel-formendes Polymer vorliegen.

Unter Hygieneartikeln sind dabei sowohl Inkontinenzeinlagen und Inkontinenzhosen für Erwachsene als auch Windeln für Babys zu verstehen.

Bei der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (P) handelt es sich um die Schicht, die direkten Hautkontakt hat. Das Material hierfür besteht hierbei aus üblichen synthetischen oder halbsynthetischen Fasern oder Filmen von Polyester, Polyolefine, Rayon oder natürlichen Fasern wie Baumwolle. Bei nichtgewebten Materialien sind die Fasern in der Regel durch Bindemittel wie Polyacrylate zu verbinden. Bevorzugte Materialien sind Polyester, Rayon und deren Blends, Polyethylen und Polypropylen. Beispiele für flüssigkeitsdurchlässige Schichten sind beschrieben in WO 99/57355 A1, EP 102 388 3 A2.

Die flüssigkeitsundurchlässige Schicht (Q) besteht in der Regel aus einer Folie aus Polyethylen oder Polypropylen. Es können jedoch auch alle anderen Materialien verwendet werden, die man zu flüssigkeitsundurchlässigen Folien verarbeiten kann. Flüssigkeitsundurchlässig bedeutet in diesem Zusammenhang eine Undurchlässigkeit für kondensierte Flüssigkeiten. Gleichzeitig kann die Folie jedoch Durchlässigkeit für den Dampf der Flüssigkeit zeigen, und oftmals vereinen moderne Windelkonstruktionen

eine hohe Dampfdurchlässigkeit mit maximaler Undurchlässigkeit für die zugrunde liegende kondensierte Flüssigkeit welche in der Regel Wasser bzw. Urin ist.

Der Kern (R) enthält neben dem erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymer 5 hydrophiles Fasermaterial. Unter hydrophil ist zu verstehen, dass sich wässrige Flüssigkeiten schnell über die Faser verteilen. Für gewöhnlich ist das Fasermaterial Cellulose, modifizierte Cellulose, Rayon, Polyester wie Polyethylenterephthalat. Besonders bevorzugt werden Cellulosefasern wie Zellstoff. Die Fasern haben in der Regel einen Durchmesser von 1 – 200 µm, bevorzugt 10 – 100 µm. Darüber hinaus haben die Fasern 10 eine Mindestlänge von 1 mm.

Der Aufbau und die Form von Windeln ist allgemein bekannt und beispielsweise in der WO 95 / 26 209 S. 66 Zeile 34 bis S. 69 Zeile 11, DE 196 04 601 A1, EP-A-0 316 518 und EP-A-0 202 127 beschrieben. Allgemein werden Windeln und andere Hygieneartikel auch in WO 00/65084, insbesondere auf Seiten 6-15, WO 00/65348, insbesondere auf Seiten 4 – 17, WO 00/35502, insbesondere Seiten 3-9, DE 19737434, WO 98/8439 beschrieben. Hygieneartikel für die Damenhygiene werden in folgenden Literaturstellen beschrieben. Die erfindungsgemäßen wässrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogel-formende Polymere können dort eingesetzt werden. Literaturstellen Damenhygiene: 15 WO 95/24173: Absorption Article for Controlling Odour, WO 91/11977: Body Fluid Odour Control, EP 389023: Absorbent Sanitary Articles, WO 94/25077: Odour Control Material, WO 97/01317: Absorbent Hygienic Article, WO 99/18905, EP 834297, US 5,762,644, US 5,895,381, WO 98/57609, WO 2000/065083, WO 2000/069485, WO 2000/069484, WO 2000/069481, US 6,123,693, EP 1104666, WO 2001/024755, WO 20 2001/000115, EP 105373, WO 2001/041692, EP 1074233. Tampons werden in folgenden Schriften beschrieben: WO 98/48753, WO 98/41179, WO 97/09022, WO 98/46182, WO 98/46181, WO 2001/043679, WO 2001/043680, WO 2000/061052, EP 1108408, WO 2001/033962, DE 200020662, WO 2001/001910, WO 2001/001908, WO 2001/001909, WO 2001/001906, WO 2001/001905, WO 2001/24729. Inkontinenzartikel werden in folgenden Schriften beschrieben: Disposable Absorbent Article for Incontinent Individuals: EP 311344 Beschreibung S. 3 – 9; Disposable Absorbent Article: EP 850623; Absorbent Article: WO 95/26207; Absorbent Article: EP 894502; Dry Laid Fibrous Structure: EP 850 616; WO 98/22063; WO 97/49365; EP 903134; EP 887060; EP 887059; EP 887058; EP 887057; EP 887056; EP 931530; WO 99/25284; 25 WO 98/48753. Damenhygiene- und Inkontinenzartikel wird in folgenden Schriften beschrieben: Catamenial Device: WO 93/22998 Beschreibung S. 26 – 33; Absorbent Members for Body Fluids: WO 95/26209 Beschreibung S. 36 – 69; Disposable Absorbent Article: WO 98/20916 Beschreibung S. 13 – 24; Improved Composite Absorbent Structures: EP 306262 Beschreibung S. 3 – 14; Body Waste Absorbent Article: 30 WO 99/45973. Diese Referenzen und die Referenzen dort, werden hiermit ausdrücklich in die Offenbarung der Erfindung einbezogen.

Die erfindungsgemäßen Hydrogel-formenden Polymere eignen sich hervorragend als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, so dass sie vorteilhaft als Wasser zurückhaltendes Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau, als Filtrationshilfsmittel und besonders als saugfähige Komponente in Hygieneartikeln wie Windeln,

5 Tampons oder Damenbinden eingesetzt werden können.

Einlagerung und Fixierung der erfindungsgemäßen hochquellfähigen Hydrogele

Zusätzlich zu den oben beschriebenen hochquellfähigen Hydrogelen liegen in der ab-
10 sorbierenden Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung Kompositionen vor, welche die hochquellfähigen Hydrogele enthalten oder an denen sie fixiert sind. Jede Komposition ist geeignet, die die hochquellfähigen Hydrogele aufnehmen kann und die darüber hinaus in die Absorptionsschicht integriert werden kann. Eine Vielzahl
15 derartiger Zusammensetzungen ist bereits bekannt und eingehend in der Literatur be-
schrieben. Eine Komposition zum Einbau der hochquellfähigen Hydrogele kann z. B. eine Fasermatrix sein, die aus einem Cellulosefasergemisch (airlaid web, wet laid web) oder aus synthetischen Polymerfasern (meltblown web, spunbonded web), oder aber aus einem Misch-Faserwerk aus Cellulosefasern und synthetischen Fasern besteht. Mögliche Fasermaterialien werden im sich anschließenden Kapitel detailliert beschrie-
20 ben. Der Prozeß eines air-laid web ist beispielsweise geschildert in WO 98/28 478. Des weiteren können offenporige Schäume oder ähnliches zum Einbau hochquellfähiger Hydrogele dienen.

Alternativ kann eine derartige Komposition durch Fusion zweier Einzelschichten ent-
25 stehen, wobei eine oder besser eine Vielzahl an Kammern gebildet werden, die die hochquellfähigen Hydrogele enthalten. Ein derartiges Kammersystem ist detailliert ge-
schildert in EP 0 615 736 A1 S. 7 Zeile 26 ff.

In diesem Fall sollte mindestens eine der beiden Schichten wasserdurchlässig sein.
30 Die zweite Schicht kann entweder wasserdurchlässig oder wasserundurchlässig sein. Als Schichtenmaterial können Tissues oder sonstiges Gewebe, geschlossene oder offenporige Schäume, perforierte Filme, Elastomere oder Gewebe aus Fasermaterial zum Einsatz gelangen. Wenn die absorbierende Zusammensetzung aus einer Kompo-
35 sition von Schichten besteht, sollte das Schichtenmaterial eine Porenstruktur aufwei-
sen, deren Porenabmessungen klein genug sind, um die hochquellfähigen Hydrogel-
partikel zurückzuhalten. Obige Beispiele zur Komposition der absorbierenden Zusam-
mensetzung schließen auch Laminate aus mindestens zwei Schichten mit ein, zwi-
schen die die hochquellfähigen Hydrogele eingebaut und fixiert werden.

40 Generell besteht die Möglichkeit, Hydrogelpartikel innerhalb des Absorbent Cores zur Verbesserung der sog. Dry- und Wet-Integrity zu fixieren. Unter Dry- und Wet-Integrity versteht man die Fähigkeit, hochquellfähige Hydrogele derart in die absorbierende Zu-

sammensetzung einzubauen, dass sie äußerer Krafteinwirkungen sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand standhalten und es nicht zu Verschiebungen oder Austritt von hochquellfähigem Polymer kommt. Unter Krafteinwirkungen sind vor allem mechanische Belastungen zu verstehen, wie sie im Bewegungsablauf beim Tragen des

5 Hygieneartikels auftreten, oder aber die Gewichtsbelastung, unter der der Hygieneartikel vor allem im Inkontinenzfall steht. Zur Fixierung gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten, die dem Fachmann bekannt sind. Beispiele wie die Fixierung durch Wärmebehandlung, Zusatz von Adhäsiven, Thermoplasten, Bindermaterialien sind verzeichnet in WO 95/26 209 S. 37 Zeile 36 bis S. 41 Zeile 14. Besagte Passage ist somit Bestandteil

10 dieser Erfindung. Methoden zur Erhöhung der Wet Strength finden sich auch in WO 2000/36216 A1.

Des weiteren kann die absorbierende Zusammensetzung aus einem Trägermaterial, wie z. B. einem Polymerfilm bestehen, auf dem die hochquellfähigen Hydrogelpartikel 15 fixiert werden. Die Fixierung kann sowohl ein- als auch beidseitig vorgenommen werden. Das Trägermaterial kann wasserdurchlässig oder wasserundurchlässig sein.

In obige Kompositionen der absorbierenden Zusammensetzung werden die hochquellfähigen Hydrogele mit einem Gewichtsanteil von 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 20 – 20 100 Gew.-%, mehr bevorzugt 30 – 100 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 40 – 100 Gew.-%, besser bevorzugt 50 – 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 – 100 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 70 – 100 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 80 – 100 Gew.-% und am meisten bevorzugt 90 – 100 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht der Komposition und der hochquellfähigen Hydrogele eingebaut.

25 25 Fasermaterialien der absorbierenden Zusammensetzung

Dem Aufbau der vorliegenden erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzung liegen vielfältige Fasermaterialien zugrunde, die als Fasernetzwerk oder Matrices zum 30 Einsatz gelangen. Mit eingeschlossen von der vorliegenden Erfindung sind sowohl Fasern natürlichen Ursprungs (modifiziert oder unmodifiziert), als auch Synthesefasern.

Einen detaillierten Überblick über Beispiele von Fasern, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, gibt Patent WO 95/26 209 S. 28 Zeile 9 bis S. 36 Zeile 8. Besagte Passage ist somit Bestandteil dieser Erfindung.

Beispiele für Cellulosefasern schließen jene ein, die üblicherweise bei Absorptionsprodukten verwendet werden, wie Flauschzellstoff und Zellstoff vom Baumwolltyp. Die Materialien (Nadel- oder Laubhölzer), Herstellungsverfahren, wie chemischer Zellstoff, 40 halbchemischer Zellstoff, chemothermischer mechanischer Zellstoff (CTMP) und Bleichverfahren sind nicht besonders eingeschränkt. So finden beispielsweise natürl-

che Cellulosefasern wie Baumwolle, Flachs, Seide, Wolle, Jute, Ethylcellulose und Celluloseacetat Anwendung.

Geeignete synthetische Fasern werden hergestellt aus Polyvinylchlorid, Polyvinylflourid, Polytetraflourethylen, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylverbindungen wie ORLON®, Polyvinylacetat, Polyethylvinylacetat, löslicher oder unlöslicher Polyvinylalkohol. Beispiele für synthetische Fasern schließen thermoplastische Polyoleinfasern, wie Polyethylenfasern (PULPEX®), Polypropylenfasern und Polyethylen-Polypropylen-Zweikomponentenfasern, Polyesterfasern, wie Polyethylenterephthalatfasern (DACPOL® oder KODEL®), Copolyester, Polyvinylacetat, Polyethylvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacryle, Polyamide, Copolyamide, Polystyrol und Copolymeren der vorstehend genannten Polymere, sowie Zweikomponentenfasern aus Polyethylenterephthalat-Polyethylen-Isophthalat-Copolymer, Polyethylvinylacetat/Polypropylen, Polyethylen/Polyester, Polypropylen/Polyester, Copolyester/Polyester, Polyamidfasern (Nylon), Polyurethanfasern, Polystyrolfasern und Polyacrylnitrilfasern ein. Bevorzugt sind Polyoleinfasern, Polyesterfasern und deren Zweikomponentenfasern. Weiterhin bevorzugt sind in der Wärme haftende Zweikomponentenfasern aus Polyolefin vom Hülle-Kern-Typ und Seite-an-Seite-Typ wegen ihrer ausgezeichneten Formbeständigkeit nach der Flüssigkeitsabsorption.

Die genannten synthetischen Fasern werden bevorzugt in Kombination mit thermoplastischen Fasern eingesetzt. Bei der Hitzebehandlung migrieren letztere teilweise in die Matrix des vorhandenen Fasermaterials und stellen so beim Abkühlen Verbindungsstellen und erneute Versteifungselemente dar. Zusätzlich bedeutet der Zusatz thermoplastischer Fasern eine Erweiterung der vorliegenden Porenabmessungen nach erfolgter Hitzebehandlung. Auf diese Weise ist es möglich, durch kontinuierliches Zudosieren von thermoplastischen Fasern während der Bildung der Absorptionsschicht den Anteil thermoplastischer Fasern zum Deckblatt hin kontinuierlich zu steigern, wodurch ein ebenso kontinuierlicher Anstieg der Porengrößen resultiert. Thermoplastische Fasern können aus einer Vielzahl thermoplastischer Polymere gebildet werden, die einen Schmelzpunkt von weniger als 190°C, bevorzugt zwischen 75°C und 175°C aufweisen. Bei diesen Temperaturen ist noch keine Schädigung der Cellulosefasern zu erwarten.

Längen und Durchmesser der vorstehend beschriebenen Synthesefasern sind nicht besonders eingeschränkt und im allgemeinen kann jede beliebige Faser mit einer Länge von 1 bis 200 mm und einem Durchmesser von 0,1 bis 100 Denier (Gramm pro 9 000 Meter) bevorzugt verwendet werden. Bevorzugte thermoplastische Fasern weisen eine Länge von 3 bis 50 mm, besonders bevorzugte eine Länge von 6 bis 12 mm auf.

Der bevorzugte Durchmesser der thermoplastischen Faser liegt zwischen 1,4 und 10 Decitex, besonders bevorzugt zwischen 1,7 und 3,3 Decitex (Gramm pro 10 000 Meter). Die Form ist nicht besonders eingeschränkt und Beispiele schließen gewebearti-

ge, schmale zylinderartige, geschnitten-/spaltgarnartige, stapelfaserartige und endlosfaserartige ein.

Die Fasern in der erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzung können

5 hydrophil, hydrophob oder eine Kombination aus beiden sein. Gemäß der Definition von Robert F. Gould in der Publikation "Kontaktwinkel, Benetzung und Adhäsion", American Chemical Society (1964) wird eine Faser als hydrophil bezeichnet, wenn der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und der Faser (bzw. ihrer Oberfläche) kleiner aus 90° ist, oder wenn die Flüssigkeit zum spontanen Spreiten auf derselben Oberfläche tendiert. Beide Vorgänge sind in aller Regel coexistent. Umgekehrt wird eine Faser

10 als hydrophob bezeichnet, wenn ein Kontaktwinkel von größer als 90° ausgebildet wird und kein Spreiten beobachtet wird.

Bevorzugt wird hydrophiles Fasermaterial eingesetzt. Besonders bevorzugt gelangt

15 Fasermaterial zum Einsatz, das zur Körperseite hin schwach hydrophil und in der Region um die hochquellfähigen Hydrogele am stärksten hydrophil ist. Im Herstellungsprozeß wird durch den Einsatz von Schichten unterschiedlicher Hydrophilie ein Gradient erzeugt, der die auftreffende Flüssigkeit zum Hydrogel kanalisiert, wo letztendlich die Absorption erfolgt.

20 Geeignete hydrophile Fasern für den Einsatz in der erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzung sind beispielsweise Cellulosefasern, modifizierte Cellulosefasern, Rayon, Polyesterfasern wie z. B. Polyethylenterephthalat (DACRON®), und hydrophiles Nylon (HYDROFIL®). Geeignete hydrophile Fasern können auch erhalten

25 werden durch Hydrophilierung hydrophober Fasern, wie z.B. die Behandlung thermoplastischer Fasern, erhalten aus Polyolefinen (wie z. B. Polyethylen oder Polypropylen, Polyamide, Polystyrole, Polyurethane usw.) mit Tensiden oder Silica. Aus Kostengründen und aus Gründen der Verfügbarkeit werden jedoch Cellulosefasern bevorzugt.

30 Die hochquellfähigen Hydrogelpartikel werden in das beschriebene Fasermaterial eingebettet. Dies kann auf vielfältige Weise geschehen, indem man z. B. mit dem Hydrogelmaterial und den Fasern zusammen eine Absorptionsschicht in Form einer Matrix aufbaut, oder durch Einlagerung hochquellfähiger Hydrogele in Schichten aus Fasergemisch, wo sie letztendlich fixiert werden, sei es durch Haftmittel oder Laminierung

35 der Schichten.

Die flüssigkeitsaufnehmende und -verteilende Fasermatrix kann dabei aus synthetischer Faser oder Cellulosefaser oder einem Gemisch aus synthetischer Faser und Cellulosefaser bestehen, wobei das Mischungsverhältnis von (100 bis 0) synthetische

40 Faser : (0 bis 100) Cellulosefaser variieren kann. Die eingesetzten Cellulosefasern können zur Erhöhung der Formbeständigkeit des Hygieneartikels zusätzlich chemisch versteift sein.

Die chemische Versteifung von Cellulosefasern kann auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Zum einen kann eine Faserversteifung erreicht werden durch Zusatz geeigneter Überzüge / Coatings zum Fasermaterial. Derartige Zusätze schließen beispielweise Polyamid-Epichlorhydrin-Überzüge (Kymene® 557 H, Hercules, Inc. Wilmington Delaware, USA), Polyacrylamid- Überzüge (beschrieben in U.S. Patent 3,556,932 oder als Handelsprodukt der Marke Parez® 631 NC, American Cyanamid Co., Stamford, CT, USA), Melamin-Formaldehyd-Überzüge und Polyethylenimin-Überzüge mit ein.

10 Die chemische Versteifung von Cellulosefasern kann auch durch chemische Reaktion erfolgen. So kann z. B. die Zugabe von geeigneten Vernetzersubstanzen eine Vernetzung bewirken, die innerhalb der Faser stattfindet. Geeignete Vernetzersubstanzen sind typische Substanzen, die zur Vernetzung von Monomeren eingesetzt werden. Mit 15 eingeschlossen, jedoch nicht limitiert darauf, sind C₂-C₈ Dialdehyde, C₂-C₈ Monoaldehyde mit saurer Funktionalität, und insbesondere C₂-C₉ Polycarbonsäuren. Spezifische Substanzen aus dieser Reihe sind beispielsweise Glutaraldehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure, Formaldehyd und Citronensäure. Diese Substanzen reagieren mit mindestens 2 Hydroxyl-Gruppen innerhalb einer einzelnen Cellulosekette oder zwischen zwei benachbarten Celluloseketten innerhalb einer einzelnen Cellulosefaser. Durch die Vernetzung erfolgt eine Versteifung der Fasern, die durch diese Behandlung eine größere Formbeständigkeit verliehen bekommen. Zusätzlich zu ihrem hydrophilen Charakter weisen diese Fasern einheitliche Kombinationen aus Versteifung und Elastizität auf. 20 Diese physikalische Eigenschaft ermöglicht es, die kapillare Struktur auch bei gleichzeitiger Kontakt mit Flüssigkeit und Kompressionskräften beizubehalten und ein vorzeitiges Kollabieren zu verhindern.

25 Chemisch vernetzte Cellulosefasern sind bekannt und in WO 91/11162, U.S. Patent 3,224,926, U.S. Patent 3,440,135, U.S. Patent 3,932,209, U.S. Patent 4,035,147, U.S. Patent 4,822,453, U.S. Patent 4,888,093, U.S. Patent 4,898,642 und U.S. Patent 5,137,537 beschrieben. Die chemische Vernetzung bewirkt eine Versteifung des Fasermaterials, was sich letztendlich in einer verbesserten Formbeständigkeit des gesamten Hygieneartikels widerspiegelt. Die einzelnen Schichten werden durch dem 30 Fachmann bekannte Methoden, wie z. B. Verschmelzen durch Wärmebehandlung, Zugabe von Schmelzklebern, Latexbindern usw. miteinander verbunden.

35 Herstellungsverfahren der absorbierenden Zusammensetzung

40 Die absorbierende Zusammensetzung setzt sich zusammen aus Kompositionen, welche hochquellfähige Hydrogele enthalten, und den hochquellfähigen Hydrogelen, die in besagten Kompositionen vorliegen oder daran fixiert sind.

Beispiele für Verfahren, mit denen man eine absorbierende Zusammensetzung erhält, die beispielsweise aus einem Trägermaterial bestehen, an den ein- oder beidseitig hochquellfähige Hydrogele fixiert sind, sind bekannt und von der Erfindung mit eingeschlossen, jedoch nicht limitiert darauf.

5

Beispiele für Verfahren, mit denen man eine absorbierende Zusammensetzung erhält, die beispielsweise aus in ein Fasermaterial-Gemisch aus synthetischen Fasern (a) und Cellulosefasern (b) eingebetteten hochquellfähigen Hydrogelen (c) besteht, wobei das Mischungsverhältnis von (100 bis 0) synthetische Faser : (0 bis 100) Cellulosefaser

10

variiieren kann, schließen (1) ein Verfahren, bei dem (a), (b) und (c) gleichzeitig gemischt werden, (2) ein Verfahren, bei dem ein Gemisch aus (a) und (b) in (c) eingemischt wird, (3) ein Verfahren, bei dem ein Gemisch aus (b) und (c) mit (a) gemischt wird, (4) ein Verfahren, bei dem ein Gemisch aus (a) und (c) in (b) eingemischt wird, (5) ein Verfahren, bei dem (b) und (c) gemischt werden und (a) kontinuierlich zudosiert wird, (6) ein Verfahren, bei dem (a) und (c) gemischt werden und (b) kontinuierlich zudosiert wird, und (7) ein Verfahren, bei dem (b) und (c) getrennt in (a) eingemischt werden, ein. Von diesen Beispielen sind die Verfahren (1) und (5) bevorzugt. Die Vorrichtung, die in diesem Verfahren verwendet wird, ist nicht besonders eingeschränkt und es kann eine übliche, dem Fachmann bekannte Vorrichtung verwendet werden.

20

Die entsprechend erzeugte absorbierende Zusammensetzung kann optional einer Hitzebehandlung unterworfen werden, so dass eine Absorptionsschicht mit hervorragender Formbeständigkeit im feuchten Zustand resultiert. Das Verfahren zur Hitzebehandlung ist nicht besonders eingeschränkt. Beispiele schließen Hitzebehandlung durch

25

Zufuhr heißer Luft oder Infrarotbestrahlung mit ein. Die Temperatur bei der Hitzebehandlung liegt im Bereich 60°C bis 230°C, bevorzugt zwischen 100°C und 200°C, besonders bevorzugt zwischen 100°C und 180°C.

30

Die Dauer der Hitzebehandlung hängt ab von der Art der synthetischen Faser, deren Menge und der Herstellungsgeschwindigkeit des Hygieneartikels. Generell beträgt die Dauer der Hitzebehandlung zwischen 0,5 Sekunde bis 3 Minuten, bevorzugt 1 Sekunde bis 1 Minute.

35

Die absorbierende Zusammensetzung wird im allgemeinen beispielsweise mit einer für Flüssigkeit durchlässigen Deckschicht und einer für Flüssigkeit undurchlässigen Unterschicht versehen. Weiterhin werden Beinabschlüsse und Klebebänder angebracht und so der Hygieneartikel fertiggestellt. Die Materialien und Arten der durchlässigen Deckschicht und undurchlässigen Unterschicht, sowie der Beinabschlüsse und Klebebänder sind dem Fachmann bekannt und nicht besonders eingeschränkt. Beispiele hierfür finden sich in WO 95/26 209.

Der Vorteil der vorliegenden Erfindung beruht darin, dass die als Vernetzer verwendbaren Ester F nach ihrer Herstellung nicht aufgereinigt werden müssen, besonders dass nicht die (Meth)acrylsäure, bevorzugt Acrylsäure, abgetrennt werden muss, da diese in der Regel ein Monomer zur Herstellung der Hydrogele darstellt.

5

Experimenteller Teil

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert.

Beispiele

15

Herstellung von Acrylat-Rohestern als Superabsorbervernetzer

Die Herstellung der Superabsorbervernetzer erfolgt in den Beispielen durch Veresterung von alkoxyliertem Glycol mit Acrylsäure wobei die Abtrennung des Wassers in einer azeotropen Destillation erfolgt. Veresterungskatalysator ist in den Beispielen Schwefelsäure. Die Reaktanden werden zusammen mit einer Stabilisatormischung bestehend aus Hydrochinonmonomethylether, Triphenylphosphit und Hypophosphorige Säure in den Beispielen in Methylcyclohexan als Schleppmittel vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird dann auf ca. 98°C erwärmt bis die azeotrope Destillation beginnt.

20

Während der azeotropen Destillation steigt die Temperatur in der Reaktionsmischung an. Die abgetrennte Wassermenge wird bestimmt. Die Destillation wird abgebrochen, wenn mindestens die theoretische Wassermenge abgetrennt wurde. Anschließend wird das Schleppmittel in einer Vakuumdestillation entfernt. Das Produkt wird abgekühlt und als Vernetzer in der Superabsorberherstellung eingesetzt.

25

Umsatz und Ausbeute der Umsetzung wird nicht genau bestimmt, da das in der Veresterung abgetrennte Wasser auch Acrylsäure enthält und auch während der Vakuumdestillation des Schleppmittels Acrylsäure entfernt wird. Auch der Rohester enthält noch freie Acrylsäure, die zusammen mit dem Katalysator titriert wird (Säurezahl).

30

Alle Mengenangaben sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile.

Herstellung des Esters

Säurezahlen wurden gem. DIN EN 3682 bestimmt.

5 Beispiel 1 Herstellung des alkoxylierten Glycols als Grundlage für Ester F

a) PO – EO₆ -PO

124 g Glycol werden mit 0,5 g KOH, 45 % in Wasser, in einem Autoklaven vorgelegt
10 und zusammen bei 80°C und reduziertem Druck (ca. 20 mbar) entwässert. Dann werden bei 145 bis 155 °C 440 g Ethylenoxid zugegeben und bei dieser Temperatur unter erhöhtem Druck abreagieren gelassen. Die Reaktion ist beendet wenn keine Druckänderung mehr beobachtet wird. Es wird dann noch 30 min bei ca. 150 °C nachgerührt. Anschließend werden 232 g Propylenoxid bei 120 bis 130 °C über längere Zeit bei erhöhtem Druck zudosiert und ebenfalls abreagieren gelassen. Nach Spülen mit Inertgas
15 und Abkühlen auf 60 °C wird der Katalysator durch Zugabe von Natriumpyrophosphat und anschließende Filtration abgetrennt.

b) Tripropylenglykol ist eine kommerziell verfügbare Diolkomponente.

20 Beispiel 2 Herstellung des Acrylsäureesters

a) PO – EO₆ -PO - Diacrylat

25 506 Teile des propoxylierten Polyglycols (gemäß Beispiel 1b) werden mit 200 Teilen Acrylsäure und 5 Teilen Schwefelsäure in 345 Teilen Methylcyclohexan verestert. Als Hilfsstoffe werden 2 Teile Hydrochinonmonomethylether, 2 Teile α -Tocopherol sowie 1 Teil Hypophosphoriger Säure zugesetzt. Es werden 36 Teile Wasser abgetrennt bevor das Schleppmittel durch Vakuumdestillation entfernt wird. Das Produkt wird über
30 K300-Filter gereinigt. Die Säurezahl wird bestimmt. Durch Zugabe von 40 Teilen Acrylsäure wird die Viskosität des wenig gefärbten Produktes (APHA < 100) weiter herabgesetzt.

b) Tripropylenglykoldiacrylat ist kommerziell erhältlich als Laromer TPGDA (BASF AG).
35 Es kann aber auch vollkommen analog zu obigen Beispielen hergestellt werden.

Herstellung von Hydrogelen

Zur Bestimmung der Güte der Oberflächenvernetzung kann das getrocknete Hydrogel
40 mit folgenden Testmethoden untersucht werden.

Testmethoden

a) Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

5 Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden 0,2000 +/- 0,0050 g getrocknetes Hydrogel (Kornfraktion 106 – 850 µm) in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in einen Überschuss von 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g Polymerpulver). Anschließend wird der Teebeutel 3 Minuten lang bei 250 g zentrifugiert. Die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen des zentrifugierten Teebeutels.

10

b) Absorption unter Druck (AUL Absorbency Under Load) (0,7 psi)

15 Die Messzelle zur Bestimmung der AUL 0,7 psi stellt ein Plexiglas-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm dar, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von 36 µm besitzt. Zu der Messzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte in die Messzelle hineingesetzt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und das Gewicht betragen zusammen 1345 g. Zur Durchführung der Bestimmung der AUL 0,7 psi wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte ermittelt und als W_0 notiert. Dann werden 0,900 +/- 0,005 g Hydrogel-formendes Polymer (Korngrößenverteilung 150 – 800 µm) in den Plexiglas-Zylinder eingewogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden verteilt. Anschließend wird die Plastikplatte vorsichtig in den Plexiglas-Zylinder hineingelegt und die gesamte Einheit gewogen; das Gewicht wird als W_a notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastikplatte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte der Petrischale mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 30 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von 120 mm, einer Höhe von 10 mm und einer Porosität 0 (Duran, Fa. Schott) gelegt und soviel 0,9 gew.-%ige Natriumchloridlösung eingefüllt, dass die Flüssigkeitsoberfläche mit der Filterplatte abschließt, ohne dass die Oberfläche der Filterplatte benetzt wird. Anschließend wird ein rundes Filterpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße < 20 µm (S&S 589 Schwarzband von Schleicher & Schüll) auf die keramische Platte gelegt. Der Hydrogel-formendes Polymer enthaltende Plexiglas-Zylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belassen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petrischale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Gewicht aus dem Plexiglas-Zylinder entfernt. Der gequollenes Hydrogel enthaltende Plexiglas-Zylinder wird zusammen mit der Plastikplatte ausgewogen und das Gewicht als W_b notiert.

20

25

30

35

40

Die Absorption unter Druck (AUL) wird wie folgt berechnet:

$$\text{AUL 0,7 psi [g/g]} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

5 Der AUL 0,5psi wird analog mit geringerem Druck gemessen.

10 c) Die Bestimmung des nach 16 h extrahierbaren Anteils (Extract. 16h) erfolgte analog, wie in EP-A1 811 636, S. 13, Z. 1 bis Z. 19 beschrieben.

15 d) Methode zur Bestimmung von Restgehalten an Vernetzern in Hydrogelen

Zur Bestimmung des Gehaltes an unumgesetztem Restvernetzer extrahiert man diesen Restvernetzer zunächst mittels einer doppelten Extraktion aus dem getrockneten Hydrogel. Dazu wägt man 0,400 g trockenes Hydrogel und 40 g 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung in eine verschließbare und zentrifugierbare Ampulle ein. Hierzu fügt man 8 ml Dichlormethan, verschließt die Ampulle, und man lässt dann 60 min schütteln. Die Ampulle wird danach sofort 5 min lang bei 1500 Upm zentrifugiert, so dass die organische Phase klar von der wässrigen Phase getrennt ist.

20 In eine zweite Ampulle wägt man 50 µl Monoethylenglykol ein, und man fügt dazu ca. 5 - 6 ml des Dichlormethanextracts, das Gewicht des Extraks wird auf 0,001 g genau erfasst. Bei 50-55°C wird dann das Dichlormethan abgedampft und der Rückstand nach Abkühlen mit 2ml Methanol-Wasser-Gemisch (je 50 Volumenteile) aufgenommen. Es wird 10 min geschüttelt und dann über ein PTFE 0,45 µm-Filter filtriert.

25 Die so erhaltene Probe wird mittels Flüssigphasen-Chromatographie getrennt und massenspektrometrisch analysiert. Die Quantifizierung erfolgt gegen eine Verdünnungsreihe des selben eingesetzten Vernetzers.

30 Als Chromatographiesäule wird eine Zorbax Eclipse XDB C-8 (150 x 4.6 mm – 5 µm) und als Vorsäule eine Zorbax Eclipse XDB C-8 (12.5 x 4.6 mm – 5 µm) verwendet. Als Laufmittel wird ein Methanol/Wasser-Gemisch (75/25) eingesetzt.

Der Gradientenverlauf ist wie folgt:

Zeit (min)	% Methanol	% Wasser
0	75	25
3	75	25
4	98	2
8	98	2
9	75	25
14	75	25

Fluss ist 1 ml/min bei 1600 psi Druck.

5 Das Injektionsvolumen ist 20 μ l.

Typische Analysenzeit ist 5 - 30 min für die Proben.

Die Detektion erfolgt massenspektrometrisch z.B. im Bereich 800 – 1300 m/z (full scan, positive). Das Gerät arbeitet mit APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation, positive Ionisierung). Zur Optimierung wird die Kapillartemperatur auf 180°C, die APCI

10 vaporizer Temperatur auf 450°C, source current auf 5.0 μ A, und der Gas Strom auf 80 ml/min eingestellt.

Die individuellen Einstellungen müssen für jeden Vernetzer speziell vorgenommen werden. Dazu ermittelt man mittels einer geeigneten Kalibrierlösung des Vernetzers die 15 später für die Auswertung relevanten charakteristischen Peaks. In der Regel wird der Hauptpeak ausgewählt.

Die Berechnung der Restvernetzerkonzentration ist dann wie folgt:

20 $\text{CONC}_{\text{Probe}} = A_{\text{Probe}} \times \text{CONC}_{\text{Std}} \times \text{VF} / A_{\text{Std}}$

$\text{CONC}_{\text{Probe}}$: ist gesuchte Restvernetzerkonzentration im trockenen Hydrogel in mg/kg

25 CONC_{Std} : ist gesuchte Restvernetzerkonzentration in der Kalibrierlösung in mg/kg

A_{Probe} : ist Peakfläche der Extraktprobe des getrockneten Hydrogels

A_{Std} : ist Peakfläche der Kalibrierlösung

30

VF ist der Verdünnungsfaktor:

$$\text{VF} = M_{\text{DCM}} \times M_{\text{Solv}} / (M_{\text{Probe}} \times M_{\text{Extract}})$$

35 M_{DCM} ist Einwaage Dichlormethan zur Extraktion

M_{Probe} ist Einwaage trockenes Hydrogel

M_{Solv} ist Einwaage Methanol-Wasser-Gemisch + Monoethylenglykol

5

$M_{Extract}$ ist Einwaage Dichlormethan-Extrakt

Mittels Kalibration (mehrere Punkte z.B. im Bereich 0 – 50 ppm) ist dabei sicher zu stellen, dass die Bestimmung im linearen Bereich ausgeführt wird.

10

e) Verseifungsindex VSI

Das zerkleinerte Gel wird dann auf zwei unterschiedlichen Wegen weiterbehandelt:

Aufarbeitungsmethode 1:

15

Das zerkleinerte Gel wird auf Blechen mit Siebböden homogen in dünner Schicht verteilt und dann 24 h bei 80°C im Vakuum getrocknet. Diese Trocknung ist sehr produkt-schonend und ist daher der optimale Vergleichsstandard.

20

Das getrocknete Hydrogel wird dann gemahlen und die Siebfraktion von 300 – 600 Mikrometern wird isoliert.

Aufarbeitungsmethode 2:

25

Das zerkleinerte Gel wird zunächst in einem verschlossenen Kunststoffbeutel bei 90°C für 24 h getempert. Dann wird es auf Blechen mit Siebböden homogen in dünner Schicht verteilt und für 24 h bei 80°C im Vakuum getrocknet. Diese Trocknung simuliert die in typischen Produktionsanlagen auftretenden Trocknungsbedingungen, die üblicherweise die Trocknungsleistung und den Durchsatz wegen des damit verbundenen

30

Qualitätsabfalls limitieren.

Das getrocknete Hydrogel wird gemahlen und die Siebfraktion von 300 – 600 Mikrometern wird isoliert.

35

Die nach den beiden Aufarbeitungsmethoden erhaltenen Hydrogele werden durch Bestimmung der Teebeutelkapazität (CRC) sowie des Gehalts an Extrahierbaren nach 16 h und hinsichtlich des Gehaltes an nicht abreagiertem Restvernetzer charakterisiert. Zusätzlich wird der Feuchtegehalt bestimmt und falls dieser über 1 Gew.-% beträgt, wird er rechnerisch bei der Ermittlung dieser Eigenschaften berücksichtigt. Typischerweise liegt der Feuchtegehalt bei ca. 5 Gew.-%.

Aus den Messwerten bestimmt man dann den Verseifungsindex (VSI) des Vernetzers im Gel, der sich wie folgt berechnet:

$$VSI = 0,5 \times (CRC_2 - CRC_1) + 0,5 \times (Extrahierbare_2 - Extrahierbare_1)$$

5

Die tiefgestellten Indizes bezeichnen hier die Aufarbeitungsmethode 1 bzw. 2. Der Verseifungsindex ist also umso größer, je mehr durch die Betriebstrocknung die Teebeutelkapazität ansteigt und je mehr der Anteil der Extrahierbaren dabei ansteigt. Beide Beiträge werden gleich gewichtet.

10

Generell ist es vorteilhaft Vernetzer einzusetzen, deren Verseifungsindex möglichst klein ist. Der ideale Vernetzer besitzt einen VSI von Null. Der Einsatz solcher Vernetzer ermöglicht es die Leistung der Betriebstrockner ohne Qualitätseinbußen bis zum technisch erreichbaren Maximum zu erhöhen. Grund dafür ist, dass sich die während der

15

Polymerisation eingestellte Vernetzung – und damit die Eigenschaften des Endproduktes – nicht mehr durch Hydrolyse bei der Trocknung verändert.

Beispiel 3: Herstellung von Superabsorber unter Verwendung des Acrylsäureesters aus Beispiel 2 und anderer Innenvernetzer

20

Beispiel A (Vergleichsbeispiel)

In einer säurefesten Kunststoffwanne werden 305 g Acrylsäure und 3204 g einer 37,3 gew.-%gen Natriumacrylatlösung in 1465 g destilliertem Wasser gelöst. Dazu

25

werden 9,7 g Sartomer SR 344 (Polyethylenglykol-400-diacrylat) als Vernetzer sowie 0,61 g

V-50 (2,2'-Azobisamidinopropandihydrochlorid) und 3,05 g Natriumpersulfat als Initiatoren zugegeben. Die Initiatoren werden dabei vorteilhaft in einem Teil des Ansatzwassers vorgelöst. Der Ansatz wird einige Minuten gut gerührt.

30

Dann lässt man ca. 30 min Stickstoffgas durch die mit Kunststofffolie abgedeckte Lösung in der Wanne perlen, um den Sauerstoff zu entfernen sowie den Vernetzer homogen zu verteilen. Schliesslich fügt man 0,244 g Wasserstoffperoxid gelöst in 5 g Wasser sowie 0,244 g Ascorbinsäure gelöst in 5 g Wasser hinzu. Die Starttemperatur

35

zu Beginn der Reaktion soll 11 – 13 °C sein. Die Schichtdicke der Reaktionslösung beträgt ca. 6 cm. Nach wenigen Minuten startet die Reaktion, man lässt adiabatisch abreagieren und lässt die thermisch isolierte Wanne noch für nicht länger als 30 min stehen bevor das Gel aufgearbeitet wird.

40

Zur Aufarbeitung des Gels wird der Gelblock zunächst in Stücke zerbrochen und dann durch einen Fleischwolf mit 6 mm-Lochscheibe zerkleinert.

Das zerkleinerte Gel wird dann auf zwei unterschiedlichen Wegen weiterbehandelt:

Aufarbeitungsmethode 1:

5 Das zerkleinerte Gel wird auf Blechen mit Siebböden homogen in dünner Schicht verteilt und dann 24 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Diese Trocknung ist sehr produkt-schonend und ist daher der optimale Vergleichsstandard.

Das getrocknete Hydrogel wird dann gemahlen und die Siebfraktion von 300 – 600 Mikrometern wird isoliert.

10

Aufarbeitungsmethode 2:

Das zerkleinerte Gel wird zunächst in einem verschlossenen Kunststoffbeutel bei 90°C für 24 h getempert. Dann wird es auf Blechen mit Siebböden homogen in dünner

15 Schicht verteilt und für 24 h bei 80°C im Vakuum getrocknet. Diese Trocknung simuliert die in typischen Produktionsanlagen auftretenden Trocknungsbedingungen, die üblicherweise die Trocknungsleistung und den Durchsatz wegen des damit verbundenen Qualitätsabfalls limitieren.

20 Das getrocknete Hydrogel wird gemahlen und die Siebfraktion von 300 – 600 Mikrometern wird isoliert.

Analog zu Beispiel A werden folgende weitere Beispiele hergestellt:

25 Tab. 1

Bsp. Nr.	Vernetzertyp	Einsatzmenge bez. Acrylsäuremonomer	Einsatzmenge in g
A	Sartomer SR 344 (Cray Valley)	0,80 Gew.-%	9,7 g
B	Laromer TPGDA (BASF)	0,47 Gew.-%	5,7 g
C	Acrylat-PO-EO ₆ -PO-Acrylat	0,80 Gew.-%	9,7 g

Die erzielten Eigenschaften dieser Hydrogele werden in Tab. 2 zusammengefasst:

Bsp		CRC 1	Extrahierbare 16h 1	CRC 2	Extrahierbare 16h 2	Vernetzer Restgehalt 2	VSI
		[g/g]	[Gew.-%]	[g/g]	[Gew.-%]	[ppm]	
A	Sartomer SR 344	35,0	10,2	39,7	16,7	27	6
B	Laromer TPGDA	30,3	4,9	32,1	5,6	5	1
C	Acrylat-PO-EO ₆ -PO-Acrylat	35,7	10,9	37,6	14,1	<10	3

Nachvernetzung:

5 Das nach der Polymerisation gewolzte Gel wird nach Aufarbeitungsmethode 1 getrocknet, gemahlen und zerkleinert.

Das trockene normale Grundpolymerpulver wird mit einer Lösung aus 0,12 Gew.-% N-Hydroxyethyl-2-Oxazolidinon, 3,35 Gew.-% Wasser und 1,65 Gew.-% Propandiol-1,2 –

10 jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer- unter Röhren homogen besprüht.

Zum Vergleich wurden auch einige vollkommen analoge Ansätze mit Wasser/Isopropanol und mit Wasser/Propandiol-1,3 als Lösemittel durchgeführt. Die Einsatzmengen sind identisch mit den oben beschriebenen.

15

Die Ansatzgröße beträgt jeweils 1,2 kg, das Aufsprühen erfolgt mittels Zweistoffdüse durch Zerstäuben der Lösung mit Stickstoff. Verwendet wird ein Pflugscharmischer der Firma Lödige mit 5 l Arbeitsvolumen.

20 In den Fällen, in denen ein besonderer Siebschnitt angegeben ist, wird dieser vor Aufsprühen der Nachvernetzungslösung durch Sieben hergestellt.

Das feuchte Pulver wird dann im Trockenschrank bei 180°C für 60 min getempert. Danach wird nochmals bei 850 Mikrometer gesiebt, um Agglomerate zu entfernen.

25

Für die Trocknung werden nur ca. 100 g feuchtes Polymer benötigt. Die Eigenschaften dieses nachvernetzten Polymers werden bestimmt.

Bsp	Vernetzer	Siebschnitt Grundpolymer µm	CRC	AUL 0.7 psi
A	Sartomer SR 344	100 – 800	28,3	24,0
A1	Sartomer SR 344	100 – 500	26,9	23,7
A2	Sartomer SR 344	300 – 850	30,0	25,0
B	Laromer TPGDA	100 – 800	27,0	23,0
B1	Laromer TPGDA	100 – 600	25,9	22,1
B2	Laromer TPGDA	300 – 600	27,5	23,3
C	Acrylat-PO-EO ₆ -PO-Acrylat	100 – 800	29,0	24,7
C1	Acrylat-PO-EO ₆ -PO-Acrylat	100 – 500	25,4	21,3

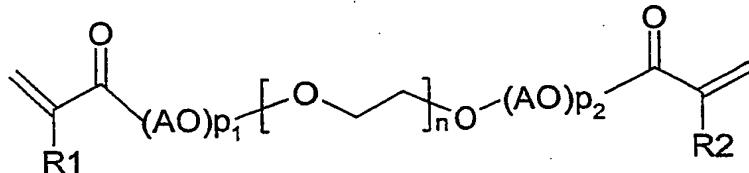
Und analog dazu vergleichsweise die Eigenschaften mit Isopropanol bzw. Propandiol-1,3 als Lösemittel:

5

Bsp	Vernetzer	Siebschnitt Grundpolymer µm	Lösemittel	CRC	AUL 0.7 psi
A3	Sartomer SR 344	100 -800	Isopropanol	29,8	25,1
A4	Sartomer SR 344	100 -800	Propandiol-1,3	27,0	23,9
B3	Laromer TPGDA	100 -800	Isopropanol	27,8	23,4
B4	Laromer TPGDA	100 -800	Propandiol-1,3	26,5	23,2

Patentansprüche

1. Ester F der Formel I



5

mit AO bedeutet für jedes AO unabhängig voneinander $-O-CHR_3-$
 CHR_4- oder $-CHR_3-CHR_4-O-$, mit R3 und R4 unabhängig voneinander
H, lineares oder verzweigtes C1-C8-Alkyl,

10

p1 ist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20,
21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35,

p2 ist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20,
21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35,

15

n ist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21,
22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40,
41, 42, 43, 44, 45, 46, 447, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59,
60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78,
79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97,
98, 99, 100,

20

R1, R2 unabhängig voneinander H oder CH₃,

25

wobei zumindest für ein AO in (AO)p1, wie auch für mindestens ein AO
in (AO)p2 nicht R3 und R4 beide gleichzeitig H bedeuten.

2. Ester F gemäß Anspruch 1, wobei alle AO die gleiche Bedeutung annehmen.

30 3. Ester F gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei R3 oder R4 H bedeutet.

4. Ester F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei R3 oder R4 unabhängig
voneinander CH₃, CH₂CH₃, (CH₂)₂-CH₃ oder (CH₂)₇-CH₃ bedeuten.

35 5. Ester F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei p1 1, 2, 3, 4 oder 5, bedeutet
oder eine Zahl zwischen 14 und 27 bedeutet.

6. Ester F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei p2 1, 2, 3, 4 oder 5, bedeutet oder eine Zahl zwischen 14 und 27 bedeutet.

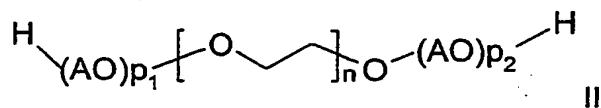
7. Ester F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei n eine Zahl zwischen 2 und 50, bevorzugt zwischen 5 und 30, insbesondere zwischen 10 und 26 bedeutet.

8. Ester F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Diolkomponente (AO)p1-[-O-CH₂-CH₂-]n-O-(AO)p2 ein mittleres Molekulargewicht zwischen 300 und 500 oder zwischen 2000 und 4000 aufweist.

9. Ester F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei | p1-p2 | ≤ 3 ist.

10. Ester F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei R1 und R2 identisch, bevorzugt H sind.

11. Verfahren zur Herstellung eines Esters F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 ausgehend von einem alkoxylierten Glycol der Formel II



20 wobei AO, R3, R4, p1, p2, n die Bedeutung besitzen wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 oder p1 gleich n gleich 0, p2 gleich 2, 3, 4 oder 5, R3 gleich H und R4 gleich CH₃ ist, mit (Meth)acrylsäure, umfassend die Schritte

25 a) Umsetzung von alkoxyliertem Glycol II mit (Meth)acrylsäure in Anwesenheit mindestens eines Veresterungskatalysators C und mindestens eines Polymerisationsinhibitors D sowie gegebenenfalls eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden Lösungsmittels E unter Bildung eines Esters F,

30 b) gegebenenfalls Entfernen zumindest eines Teils des in a) entstehenden Wassers aus dem Reaktionsgemisch, wobei b) während und/oder nach a) erfolgen kann,

f) gegebenenfalls Neutralisation des Reaktionsgemischs,

h) falls ein Lösungsmittel E eingesetzt wurde gegebenenfalls Entfernen dieses Lösungsmittels durch Destillation und/oder

35 i) Strippen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas.

40 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass

- der molare Überschuss (Meth)acrylsäure zum alkoxyliertem Glycol mindestens 2,1:1 beträgt und
- die in dem nach dem letzten Schritt erhaltenen Reaktionsgemisch 5 enthaltene, gegebenenfalls neutralisierte (Meth)acrylsäure im wesentlichen im Reaktionsgemisch verbleibt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die (Meth)acrylsäure aus dem nach dem letzten Schritt erhaltenen, Ester F 10 enthaltenden Reaktionsgemisch zu nicht mehr als 75 Gew.-% abgetrennt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das nach dem letzten Schritt erhaltene, Ester F enthaltende Reaktionsgemisch 15 eine Säurezahl gem. DIN EN 3682 von mindestens 25 mg KOH/g aufweist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das nach dem letzten Schritt erhaltene, Ester F enthaltende Reaktionsgemisch einen Gehalt an (Meth)acrylsäure von mindestens 0,5 Gew.-% aufweist.

20. 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in der Umsetzung a) das molare Verhältnis der (Meth)acrylsäure zum alkoxyliertem Glycol mindestens 10:1 beträgt.

17. Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Hydrogels, umfassend die Schritte 25

- k) Polymerisieren eines Esters F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder eines Esters F bei dem p1 gleich n gleich 0, p2 gleich 2, 3, 4 oder 5, R3 gleich H und R4 gleich CH₃ ist, mit (Meth)acrylsäure, mit gegebenenfalls zusätzlichen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen N, sowie 30 gegebenenfalls mindestens einem weiteren copolymerisierbaren hydrophilen Monomer M in Gegenwart mindestens eines Radikalstarters K und gegebenenfalls mindestens einer Ppropfgrundlage L,
- l) gegebenenfalls Nachvernetzung des aus k) erhaltenen Reaktionsgemisches,

35

- m) Trocknung des aus k) oder l) erhaltenen Reaktionsgemisches und
- n) gegebenenfalls Mahlen und/oder Sieben des aus k), l) oder m) erhaltenen Reaktionsgemisches.

18. Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Hydrogels, umfassend die Schritte a) 40 bis i) gemäß einem der Ansprüche 11 bis 16 und zusätzlich

5 k) Polymerisieren des Reaktionsgemischs aus einer der Stufen a) bis i), soweit durchlaufen, mit gegebenenfalls zusätzlichen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen N, sowie gegebenenfalls mindestens einem weiteren copolymerisierbaren hydrophilen Monomer M in Gegenwart mindestens eines Radikalstarters K und gegebenenfalls mindestens einer Pfropfgrundlage L,

10 l) gegebenenfalls Nachvernetzung des aus k) erhaltenen Reaktionsgemisches,

m) Trocknung des aus k) oder l) erhaltenen Reaktionsgemisches und

n) gegebenenfalls Mahlen und/oder Sieben des aus k), l) oder m) erhaltenen Reaktionsgemisches.

15 19. Polymer, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 oder 18.

20 20. Vernetztes Hydrogel, enthaltend mindestens ein hydrophiles Monomer M in einpolymerisierter Form, vernetzt mit einem Ester F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder eines Esters F bei dem p1 gleich n gleich 0, p2 gleich 2, 3, 4 oder 5, R3 gleich H und R4 gleich CH3 ist.

25 21. Vernetztes Hydrogel, enthaltend mindestens ein hydrophiles Monomer M in einpolymerisierter Form, vernetzt mit einem Ester F enthaltenden Reaktionsgemisch, wie es erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 11 bis 16 ist.

30 22. Verwendung eines Polymers gemäß einem der Ansprüche 19 bis 21 in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.

35 23. Stoffgemisch, enthaltend

- 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Esters F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder eines Esters F bei dem p1 gleich n gleich 0, p2 gleich 2, 3, 4 oder 5, R3 gleich H und R4 gleich CH3 ist und (Meth)acrylsäure,
- 0,5 – 99,9 Gew.-% mindestens eines hydrophilen Monomers M,
- 0 – 10 Gew.-% mindestens eines Veresterungskatalysators C,
- 0 – 5 Gew.-% mindestens einen Polymerisationsinhibitors D und
- 0 – 10 Gew.-% eines Lösungsmittels E,

40 mit der Maßgabe, dass die Summe immer 100 Gew.-% beträgt.

40 24. Stoffgemisch gemäß Anspruch 25, enthaltend zusätzlich

- Verdünnungsmittel G ad 100 Gew.-%.

25. Vernetztes Hydrogel, erhältlich aus einem Stoffgemisch gemäß Anspruch 23 oder 24 und zusätzlich

- 5 l) gegebenenfalls Nachvernetzung des erhaltenen Reaktionsgemisches,
- m) Trocknung des direkt erhaltenen oder aus l) erhaltenen Reaktionsgemisches und
- n) gegebenenfalls Mahlen und/oder Sieben des direkt erhaltenen oder aus l) oder m) erhaltenen Reaktionsgemisches.

10 26. Verwendung eines Reaktionsgemisches erhältlich nach einem der Ansprüche 11 bis 16 oder eines Stoffgemisches nach Anspruch 23 oder 24

- 15 - als Radikalvernetzer von wasserabsorbierenden Hydrogelen,
- als Ausgangsstoff für die Herstellung von Polymerdispersionen,
- als Ausgangsstoff für die Herstellung von Polyacrylaten,
- als Lackrohstoff oder
- als Zementadditiv.

20 27. Vernetztes Hydrogel gemäß einem der Ansprüche 19, 20, 21 oder 25 mit einem Restvernetzgehalt kleiner 10 ppm, bevorzugt kleiner 8 ppm, besonders bevorzugt kleiner 5 ppm.

25 28. Verwendung eines Esters F gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von wässrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogel-formende Polymere.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006033A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/332 C07C69/54 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C07C A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/060983 A (WEISMANTEL MATTHIAS ; BASF AG (DE); DANIEL THOMAS (DE); RIEGEL ULRICH) 8 August 2002 (2002-08-08) page 4 - page 11 page 6, line 45 - page 7, line 1	17-27
X	EP 1 270 530 A (COGNIS IBERIA S L) 2 January 2003 (2003-01-02) Biespiel H1, H2 page 3	23, 24, 26
A	EP 0 559 476 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 8 September 1993 (1993-09-08) example 3	1-28
A	US 4 351 922 A (IWAGAMI SEIGO ET AL) 28 September 1982 (1982-09-28) column 7	1-28

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

°T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

°X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

°Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

°&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

20 October 2004

28/10/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/006033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 02060983	A 08-08-2002	WO 02060983 A2 EP 1366111 A2 JP 2004517728 T US 2004077796 A1		08-08-2002 03-12-2003 17-06-2004 22-04-2004
EP 1270530	A 02-01-2003	EP 1270530 A1		02-01-2003
EP 0559476	A 08-09-1993	DE 69312126 D1 DE 69312126 T2 EP 0559476 A1 JP 3466222 B2 JP 6009717 A US 5532323 A		21-08-1997 06-11-1997 08-09-1993 10-11-2003 18-01-1994 02-07-1996
US 4351922	A 28-09-1982	DE 3031304 A1 FR 2488610 A1 FR 2497514 A1 GB 2081725 A , B JP 1368407 C JP 55110111 A JP 60024807 B		01-04-1982 19-02-1982 09-07-1982 24-02-1982 11-03-1987 25-08-1980 14-06-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006033

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/332 C07C69/54 A61L15/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C07C A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/060983 A (WEISMANTEL MATTHIAS ; BASF AG (DE); DANIEL THOMAS (DE); RIEGEL ULRICH) 8. August 2002 (2002-08-08) Seite 4 - Seite 11 Seite 6, Zeile 45 - Seite 7, Zeile 1	17-27
X	EP 1 270 530 A (COGNIS IBERIA S L) 2. Januar 2003 (2003-01-02) Biespiel H1,H2 Seite 3	23, 24, 26
A	EP 0 559 476 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 8. September 1993 (1993-09-08) Beispiel 3	1-28
A	US 4 351 922 A (IWAGAMI SEIGO ET AL) 28. September 1982 (1982-09-28) Spalte 7	1-28

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. Oktober 2004

28/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006033

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02060983	A	08-08-2002	WO EP JP US	02060983 A2 1366111 A2 2004517728 T 2004077796 A1	08-08-2002 03-12-2003 17-06-2004 22-04-2004
EP 1270530	A	02-01-2003	EP	1270530 A1	02-01-2003
EP 0559476	A	08-09-1993	DE DE EP JP JP US	69312126 D1 69312126 T2 0559476 A1 3466222 B2 6009717 A 5532323 A	21-08-1997 06-11-1997 08-09-1993 10-11-2003 18-01-1994 02-07-1996
US 4351922	A	28-09-1982	DE FR FR GB JP JP JP	3031304 A1 2488610 A1 2497514 A1 2081725 A ,B 1368407 C 55110111 A 60024807 B	01-04-1982 19-02-1982 09-07-1982 24-02-1982 11-03-1987 25-08-1980 14-06-1985